

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Lee et al.

Serial No.: To Be Assigned

Filed: Concurrently Herewith

For: *METHODS FOR FORMING RUTHENIUM FILMS WITH  $\beta$ -DIKETONE CONTAINING RUTHENIUM COMPLEXES AND METHOD FOR MANUFACTURING METAL-INSULATOR-METAL CAPACITOR USING THE SAME*

Date: September 8, 2003

Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Sir:

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of Korean priority Application No. 2003-12044 filed February 26, 2003.

If any extension of time for the accompanying response or submission is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. No fee is believed due, however, the Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency, or credit any refund, to our Deposit Account No. 50-0220.

Respectfully submitted,

  
F. Michael Sajovec  
Registration No. 31,793

Myers Bigel Sibley & Sajovec, LLP  
USPTO Customer Number: **20792**  
Post Office Box 37428  
Raleigh, NC 27627  
Tel (919) 854-1400  
Fax (919) 854-1401

**CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING**

Express Mail Label No. EV 353608785 US

Date of Deposit: September 8, 2003

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR § 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Mail Stop PATENT APPLICATION, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

  
\_\_\_\_\_  
Clara R. Beard

## **KOREAN INDUSTRIAL PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

Application Number: **2003-0012044**

Date of Application: **26 February 2003**

Applicant(s): **Samsung Electronics Co., Ltd.**

**7 May 2003**

**COMMISSIONER**

## PATENT APPLICATION

[Document Name]	Patent Application
[Application Type]	Patent
[Receiver]	Commissioner
[Reference No.]	0021
[Filing Date]	2003.02.26.
[IPC]	H01L
[Title]	Method for Manufacturing Ruthenium Layer and Method for Metal-insulator-metal Capacitor Using the Same
[Applicant]	
Name:	Samsung Electronics Co., Ltd.
Applicant code:	1-1998-104271-3
[Attorney]	
Name:	Young-pil Lee
Attorney's code:	9-1998-000334-6
Reg. No. of General Power of Attorney:	1999-009556-9
Name:	Sang-bin Jeong
Attorney's code:	9-1998-000541-1
Reg. No. of General Power of Attorney:	1999-009617-5
[Inventor]	
1. Name:	Kwang-hee Lee
I.D. No.	710506-1343925
Zip Code:	151-781
Address:	195-14, Bongcheon 11-dong, Gwanak-gu, Seoul, Republic of Korea
Nationality:	Republic of Korea
2. Name:	Cha-young Yoo
I.D. No.	641217-1254226
Zip Code:	441-460
Address:	203-1302, LG Village, 530, Geumgok-dong, Kwonseon-gu, Suwon-city, Kyungki-do, Republic of Korea
Nationality:	Republic of Korea

3. Name: Han-jin Lim  
I.D. No. 670819-1047723  
Zip Code: 135-271  
Address: 107-405, Yeoksam Lucky Apt., Dogok 1-dong,  
Kangnam-gu, Seoul, Republic of Korea  
Nationality: Republic of Korea
4. Name: Sung-tae Kim  
I.D. No. 601227-1002238  
Zip Code: 137-071  
Address: 20-805, Hyundai Apt., Seoch 1-dong, Seoch-gu,  
Seoul, Republic of Korea  
Nationality: Republic of Korea
5. Name: Suk-jin Chung  
I.D. No. 771105-2057716  
Zip Code: 442-470  
Address: (202), 1051-3, Youngtong-dong, Paldal-gu,  
Suwon-city, Kyungki-do, Republic of Korea  
Nationality: Republic of Korea
6. Name: Wan-don Kim  
I.D. No. 710223-1017515  
Zip Code: 449-840  
Address: 102-1004, Jugong Apt., Pungdeokcheon 2-dong,  
Suji-eub, Yongin-city, Kyungki-do,  
Republic of Korea  
Nationality: Republic of Korea
7. Name: Jung-hee Chung  
I.D. No. 680609-2010311  
Zip Code: 130-012  
Address: 57-5, Cheongnyangni 2-dong, Dongdaemun-gu,  
Seoul, Republic of Korea  
Nationality: Republic of Korea
8. Name: Jin-il Lee  
I.D. No. 730329-1567015  
Zip Code: 463-030  
Address: 110-1306, Saetbyeol Maeul Life Apt.,  
Bundang-dong, Bundang-gu, Sungnam-city,  
Kyungki-do, Republic of Korea  
Nationality: Republic of Korea

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the Patent Law and request an examination according to Art. 60 of the Patent Law, as above.

Attorney  
Attorney

Young-pil Lee (seal)  
Sang-bin Jeong (seal)

[Fee]

Basic page:	20 Sheet(s)	29,000 won
Additional page:	25 Sheet(s)	25,000 won
Priority claiming fee:	0 Case(s)	0 won
Examination fee:	52	1,773,000 won
Total:		1,827,000 won

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings) 1 copy each

# 대한민국 특허청

## KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0012044  
Application Number

출원년월일 : 2003년 02월 26일  
Date of Application FEB 26, 2003

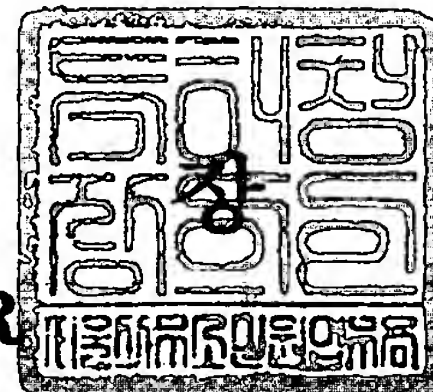
출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003      년      05      월      07      일

특      허      청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0021
【제출일자】	2003.02.26
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	루테늄 박막을 제조하는 방법 및 이를 이용한 MIM 캐패시터의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for manufacturing ruthenium layer and method for metal-insulator-metal capacitor using the same
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2003-003435-0
【대리인】	
【성명】	정상빈
【대리인코드】	9-1998-000541-1
【포괄위임등록번호】	2003-003437-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이광희
【성명의 영문표기】	LEE, Kwang Hee
【주민등록번호】	710506-1343925
【우편번호】	151-781
【주소】	서울특별시 관악구 봉천11동 195-14호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	유차영
【성명의 영문표기】	Y00, Cha Young
【주민등록번호】	641217-1254226
【우편번호】	441-460

【주소】	경기도 수원시 권선구 금곡동 530번지 엘지빌리지 203동 1302호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임한진
【성명의 영문표기】	LIM,Han Jin
【주민등록번호】	670819-1047723
【우편번호】	135-271
【주소】	서울특별시 강남구 도곡1동 역삼럭키아파트 107-405
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김성태
【성명의 영문표기】	KIM,Sung Tae
【주민등록번호】	601227-1002238
【우편번호】	137-071
【주소】	서울특별시 서초구 서초1동 현대아파트 20동 805호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정숙진
【성명의 영문표기】	CHUNG,Suk Jin
【주민등록번호】	771105-2057716
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 1051-3 202호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김완돈
【성명의 영문표기】	KIM,Wan Don
【주민등록번호】	710223-1017515
【우편번호】	449-840
【주소】	경기도 용인시 수지읍 풍덕천2동 주공아파트 102동 1004호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정정희
【성명의 영문표기】	CHUNG,Jung Hee



【주민등록번호】	680609-2010311
【우편번호】	130-012
【주소】	서울특별시 동대문구 청량리2동 57-5
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이진일
【성명의 영문표기】	LEE, Jin Il
【주민등록번호】	730329-1567015
【우편번호】	463-030
【주소】	경기도 성남시 분당구 분당동(셋별마을)라이프아파트 110-1306
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 정상빈 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	25 면 25,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	52 항 1,773,000 원
【합계】	1,827,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

하부층과 밀착성을 확보하면서 단일의 공정에 의하여 루테늄 박막을 제조할 수 있는 루테늄 박막을 제조하는 방법 및 이를 이용한 MIM 캐패시터의 제조방법을 개시한다. 개시된 본 발명은, 비스(이소헵탄-2,4-디오네이트)노보나다인 루테늄을 0.2 내지 1ccm 만큼 공급하고, 산소를 20 내지 60 sccm의 유량으로 공급하고, 330 내지 430℃의 온도 및 0.5 내지 5Torr의 압력하에서 CVD 방식으로 루테늄 박막을 제조한다.

**【대표도】**

도 2

**【색인어】**

비스(이소헵탄-2,4-디오네이트)노보나다인 루테늄

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

루테늄 박막을 제조하는 방법 및 이를 이용한 M I M 캐패시터의 제조방법{Method for manufacturing ruthenium layer and method for metal-insulator-metal capacitor using the same}

## 【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래의 루테늄 소스를 보여주는 화학식이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 루테늄 박막 제조방법을 설명하기 위한 단면도이다.

도 3 내지 도 5는 본 실시예의 루테늄 박막 제조시 제공되는 루테늄 소스를 보여주는 화학식이다.

도 6은 본 발명의 루테늄 소스를 사용하였을 때 온도에 따른 증착율을 보여주는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 루테늄 소스를 사용하였을 때 온도에 따른 비저항을 보여주는 그래프이다.

도 8은 본 발명의 루테늄 소스를 사용하였을 때 압력에 따른 증착율을 보여주는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 루테늄 소스를 사용하였을 때 압력에 따른 비저항을 보여주는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 루테늄 소스를 사용하였을 때 산소 유량에 따른 비저항, 증착율 및 스텝 커버리지를 보여주는 그래프이다.

도 11은 상기한 루테늄 소스에 산소를 16sccm 공급하여 루테늄 박막을 증착한 사진으로, (a)는 증착 당시의 루테늄 박막을 나타내고, (b)는 증착후 450℃에서 수소 분위기로 30분간 열처리하였을 때의 루테늄 박막을 나타내고, (c)는 증착후 700℃에서 질소 분위기로 30분간 열처리하였을 때의 루테늄 박막을 나타낸다.

도 12는 상기한 루테늄 소스에 산소를 40sccm 공급하여 루테늄 박막을 증착한 사진으로, (a)는 증착 당시의 루테늄 박막을 나타내고, (b)는 증착후 450℃에서 수소 분위기로 30분간 열처리하였을 때의 루테늄 박막을 나타내고, (c)는 증착후 700℃에서 질소 분위기로 30분간 열처리하였을 때의 루테늄 박막을 나타낸다.

도 13은 상기한 루테늄 소스에 산소를 70sccm 공급하여 루테늄 박막을 증착한 사진으로, (a)는 증착 당시의 루테늄 박막을 나타내고, (b)는 증착후 450℃에서 수소 분위기로 30분간 열처리하였을 때의 루테늄 박막을 나타내고, (c)는 증착후 700℃에서 질소 분위기로 30분간 열처리하였을 때의 루테늄 박막을 나타낸다.

도 14는 본 발명의 루테늄 소스를 변화시켰을 때의 증착율을 나타내는 그래프이다.

도 15는 본 발명의 루테늄 소스를 변화시켰을 때의 비저항을 나타내는 그래프이다.

도 16은 본 발명의 루테늄 소스를 사용하였을 때 누설 전류를 보여주는 그래프이다.

도 17a 및 도 17b는 본 발명의 다른 실시예에 따른 MIM 캐패시터의 제조방법을 설명하기 위한 각 공정별 단면도이다.

(도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명)

100,200 : 반도체 기판

110,220 : 루테늄 박막

225 : 하부 전극

230 : 유전막

235 : 상부 전극

240 : 캐패시터

### 【발명의 상세한 설명】

### 【발명의 목적】

### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <20> 본 발명은 루테늄 박막을 제조하는 방법 및 이를 이용한 MIM 캐패시터의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 하부층과 밀착성을 확보하면서 단일의 공정에 의하여 루테늄 박막을 제조할 수 있는 루테늄 박막을 제조하는 방법 및 이를 이용한 MIM 캐패시터의 제조방법에 관한 것이다.
- <21> 최근, 디램(DRAM), 페램(FERAM)등의 반도체 소자의 박막 전극 재료로서 비저항 등의 전기적 특성이 극도로 우수한 루테늄 또는 루테늄 화합물이 적용되고 있다.
- <22> 루테늄(또는 루테늄 화합물)으로 된 박막은 예를 들어 스퍼터링(sputtering) 또는 CVD(chemical vapor deposition)으로 주로 형성되고 있다. 특히, CVD 방식은 균일한 두께의 박막을 제조하기 용이하다는 장점이 있으므로, 스퍼터링에 비해 주로 사용되고 있다.
- <23> CVD 방법에 의하여 루테늄 박막을 형성하기 위하여는 루테늄 소스가 필요하다. 현재 주로 사용되는 루테늄 소스로는 도 1의 구조식에서와 같이, 비스(에틸시크로펜타디에닐)루테늄[Bis(cyclopentadieny)ruthenium:Ru(EtCp)<sub>2</sub>]이 주로 이용되고 있다. 이러한 유

기 루테늄 화합물은 비스(시클로펜타디에닐)루테늄의 2개의 시클로펜타디엔 고리의 수소를 에틸기로 치환한 것이다. 이 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄은 저융점으로 상온에서 액체 상태를 가지고, 이에 따라 취급이 양호하다.

<24> 그러나, 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄 소스는 루테늄 박막을 형성하는데는 다음과 같은 문제점이 있다.

<25> 첫째로, 상기한 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄 소스는 핵형성이 어렵다는 자체적인 문제점을 갖는다. 이에따라, 핵형성 빈도를 높이기 위하여 산소 유량 및 증착 압력을 증대시킨 상태에서 루테늄 박막을 형성하고 있는데, 이와같이 산소 유량 및 증착 압력이 증대되면, 단위 면적당 핵형성 빈도가 너무 증대되어, 루테늄 박막이 침상 구조로 형성된다. 이와같이 침상 구조로 루테늄 박막이 형성되면 모폴로지(morphology)가 증대되고, 면저항이 증대되어, 누설 전류가 발생된다.

<26> 한편, 이러한 문제를 방지하고자, 루테늄 박막을 증착하는데 있어서, 증착 압력 및 공급 산소 유량을 감소시키게 되면, 핵형성 빈도가 너무 낮아져서, 박막 제조시 인접하는 루테늄 그래인이 서로 이격되는 문제점이 있다.

<27> 이에따라, 상기한 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄을 소스로 사용하는 경우, 산소 유량 및 증착 압력을 증대시킨 상태에서 핵형성층을 형성하는 1단계 공정과, 산소 유량 및 증착 압력을 낮추어서 루테늄 박막을 형성하는 2단계 공정으로 루테늄 박막을 증착하고 있다.

<28> 그러나, 2단계에 걸쳐 루테늄 박막 및 루테늄 화합물 박막을 형성하려면, 공정 부담이 증대되고 다음과 같은 문제점이 있다.

- <29>       상기 2단계의 공정을 인시튜(in situ) 방식으로 진행하면, 공정을 진행하지 않는 과도기시 공정 조건이 불안해져서 공정 재현성 및 신뢰성이 저하된다.
- <30>       또한, 서로 다른 챔버에서 각 단계의 공정을 진행하는 경우, 웨이퍼 이송시 웨이퍼 표면에 잔류물이 존재할 수 있고, 통상의 공정중 웨이퍼의 냉각가스 유입시 압력의 변화로 인하여 웨이퍼의 위치가 변형되어 웨이퍼 상에 형성되는 루테튬 박막의 두께가 일정하지 않게 된다.
- <31>       한편, 상기한 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테튬 의해 제조되는 루테튬 박막은 층간 절연막의 주재료인 실리콘 산화막에 대한 밀착성이 비교적 낮다는 문제점 또한 상존하고 있다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <32>       따라서, 본 발명의 목적은 하부층과 밀착성을 확보하면서 단일의 공정에 의하여 루테튬 박막을 제조할 수 있는 루테튬 박막을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- <33>       또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 루테튬 박막의 제조방법을 이용한 MIM 캐패시터의 제조방법을 제공하는 것이다.

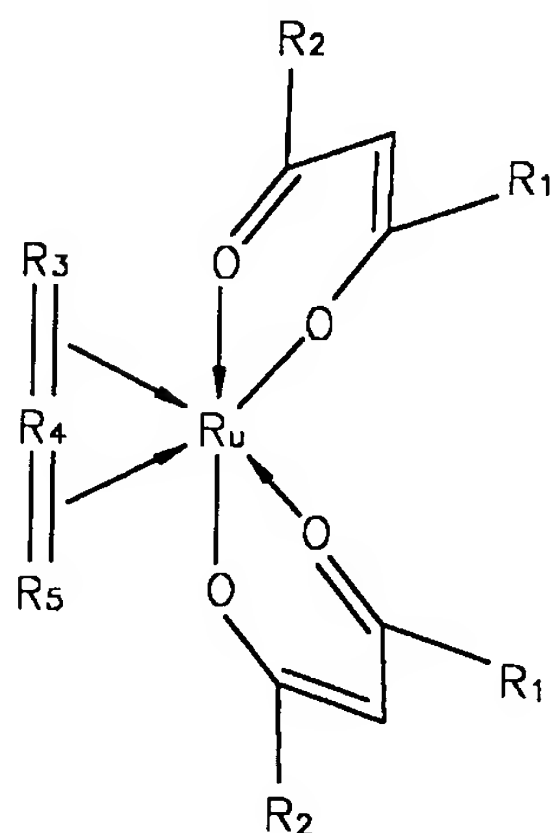
**【발명의 구성 및 작용】**

- <34>       상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 루테튬에 2개의  $\beta$ -디케톤류가 연결된 유기 화합물 소스 및 산소를 공급하여 CVD 방식으로 루테튬 박막을 제조할 수 있다.

<35> 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류가 연결된 유기 화합물 소스를 0.2 내지 1 ccm 만큼 공급하고, 산소를 20 내지 60 sccm의 유량으로 공급하여 CVD 방식에 의해 루테늄 박막을 제조할 수 있다.

<36> 이때, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식을 가지며, 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디엔류 배위 결합될 수 있다. (구조식중,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1, R2는 알킬기이고, R1, R2에 포함되는 탄소수의 합계는 3 내지 5이다. 또한, 디엔류를 구성하는 유기기인 R3, R4, R5는 상호로 연결된 고리를 형성하여도 좋다.)

<37> 【화학식 1】

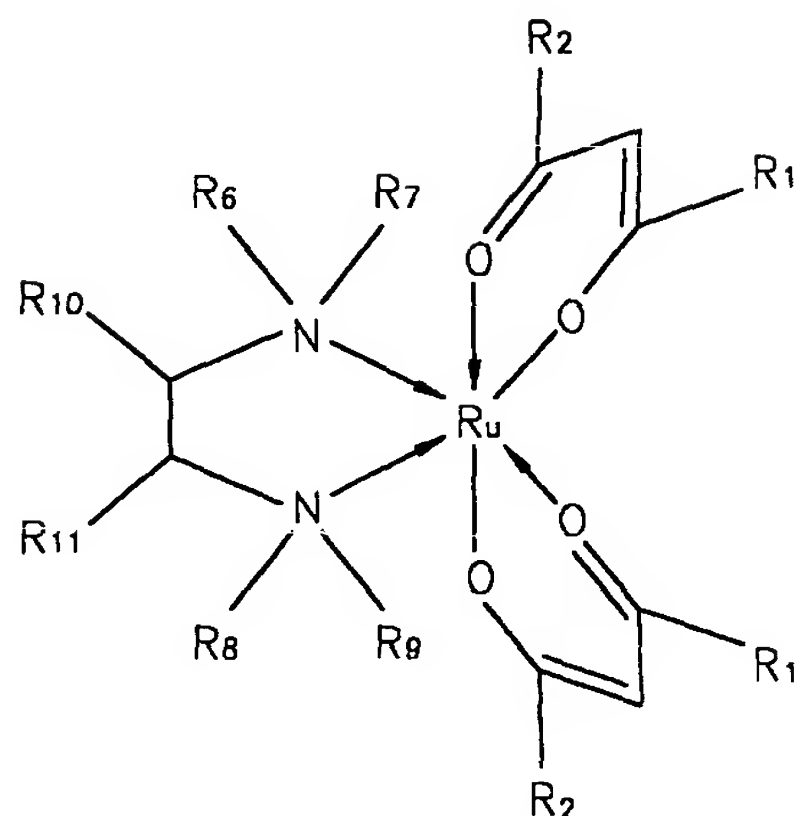


<38> 상기 루테늄에 배위 결합된 디엔류는 1,4-디크로헥사디엔, 노보나디엔, 1,5-시크로옥타디엔일 수 있으며, 상기 R1과 R2가 비대칭일 수 있다.

<39> 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식으로 표현되고, 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디아민류가 배위 결합될 수 있다. (구조식중,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1 및 R2는 알킬기이고, R1, R2에 포함되는 탄소수의 합계는 2 내지 5이다. 또한, 디아민류의 치환기인 R6, R7, R8, R9, R10, R11은 수소 또는 알킬기이고, 이것의 탄소수의 합계는 2 내지 8이다.)



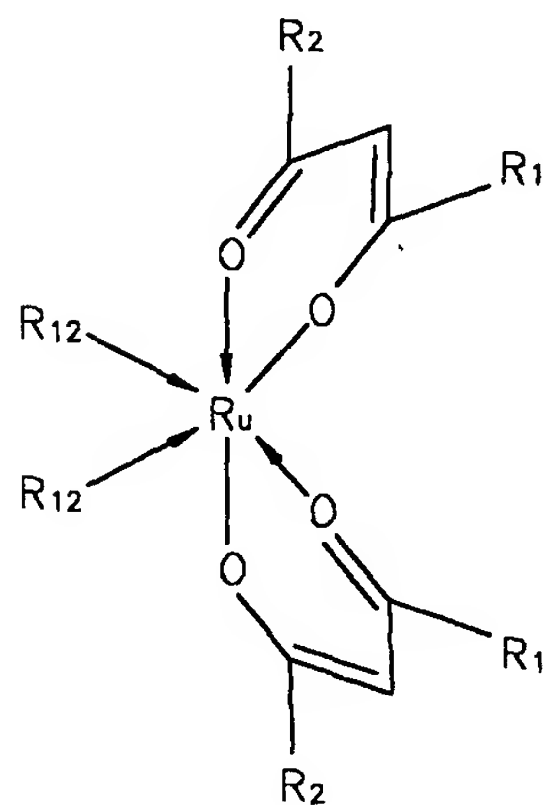
## &lt;40&gt; 【화학식 2】



<41> 상기 루테늄에 배위 결합된 디아민류는, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민일 수 있고, 상기 R1과 R2가 비대칭일 수 있다.

<42> 또한, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식으로 표현되고, 상기 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 2개의 유기 배위자가 배위 결합된 유기 루테늄 화합물일 수 있다.(구조식중,  $\beta$ -케톤류의 치환기인 R1,R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함된 탄소수의 합계는 2 내지 5이다. 또한, 유기 배위자인 R12는 오레핀, 아민, 니트릴, 카르보닐 중 하나이다.)

## &lt;43&gt; 【화학식 3】



- <44>       상기 루테늄에 배위 결합된 오레핀은 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 부틸, 1,3-부타디엔중 어느 하나일 수 있고, 상기 루테늄에 배위 결합된 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민 중 어느 하나일 수 있다. 상기 루테늄에 배위 결합된 니트릴기는, 아세트 니트릴, 아크릴로니트릴일 수 있다. 또한, 상기 루테늄에 배위 결합된 2개의  $\beta$ -디케톤류는 2,4-헥산디온, 5-메틸-2,4-헥산디온, 2,4-헵탄디온, 5-메틸-2, 4-헵탄디온, 6-메틸-2,4-헵탄디온, 2,4-옥탄디온일 수 있다.
- <45>       상기 유기 화합물 소스는 비스(이소헵탄-2,4-디오네이트)노보나다인 루테늄일 수 있다.
- <46>       상기 루테늄 박막은 330 내지 430℃의 온도 및 0.5 내지 5Torr의 압력하에서 증착할 수 있으며, 상기 루테늄 박막 증착시 질소 및 아르곤과 같은 불활성 가스를 공급할 수 있다.
- <47>       본 발명의 다른 실시예에 따르면, 비스(이소헵탄-2,4-디오네이트)노보나다인 루테늄을 0.2 내지 1ccm 만큼 공급하고, 산소를 20 내지 60 sccm의 유량으로 공급하고, 330 내지 430℃의 온도 및 0.5 내지 5Torr의 압력하에서 CVD 방식으로 루테늄 박막을 제조할 수 있다.
- <48>       또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 반도체 기판 상에 루테늄 박막으로 하부 전극을 형성하고, 상기 하부 전극 표면에 유전막을 형성한다음, 상기 유전막 표면에 루테늄 박막으로 하부 전극을 형성한다. 이때, 상기 하부 전극 및 상부 전극용 루테늄 박막은 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류가 연결된 유기 화합물 소스를 0.2 내지 1 ccm 만큼 공급하고, 산소를 20 내지 60 sccm의 유량으로 공급하여 CVD 방식으로 형성한다.

<49> (실시예)

<50> 이하 첨부한 도면에 의거하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들로 인해 한정되어지는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이며, 도면상에서 동일한 부호로 표시된 요소는 동일한 요소를 의미한다. 또한, 어떤 층이 다른 층 또는 반도체 기판의 "상"에 있다라고 기재되는 경우에, 어떤 층은 상기 다른 층 또는 반도체 기판에 직접 접촉하여 존재할 수 있고, 또는, 그 사이에 제 3의 층이 개재되어질 수 있다.

<51> 첨부한 도면 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 루테튬 박막 제조방법을 설명하기 위한 단면도이다. 도 3 내지 도 5는 본 실시예의 루테튬 박막 제조시 제공되는 루테튬 소스를 보여주는 화학식이다.

<52> 먼저, 도 2에 도시된 바와 같이, 반도체 기판(100)이 제공된다. 반도체 기판(100)은 실리콘 기판일 수 있으며, 모스 트랜지스터(도시되지 않음) 및 층간 절연막(도시되지 않음)이 형성되어 있을 수 있다. 도면에는 자세히 도시되지 않았으나, 반도체 기판(100)의 최상단에는 실리콘 산화막으로 된 층간 절연막이 형성되어 있다. 이러한 반도체 기판(100)은 본 발명의 루테튬 소스를 이용하여 CVD 방식으로 루테튬 박막(110)을 형성한다.

<53> 본 발명의 루테튬 박막(110)을 형성하기 위한 소스로는 도 3에 도시된 바와 같이 루테튬에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디엔류가 배위 결합된 유기 화합물이 이용될 수 있다. 이때,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1 및 R2는 알킬기일 수 있고, R1 및 R2에 포함되

어져 있는 탄소수의 합은 3 내지 5일 수 있으며, 서로 비대칭일 수 있다. 또한, 루테늄에 배위 결합된 디엔류는 1,4-시클로헥사디엔, 노보나디엔, 1,5-시클로옥탄디엔일 수 있다.

<54> 또한, 루테늄 박막을 형성하기 위한 다른 소스로는 도 4에 도시된 바와 같이 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디아민류가 배위 결합된 유기 화합물이 이용될 수 있다. 이때,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1 및 R2는 알킬기일 수 있고, R1 및 R2에 포함되어져 있는 탄소수의 합은 2 내지 5일 수 있으며, 이들 역시 비대칭일 수 있다. 또한, 루테늄에 배위 결합된 2개의  $\beta$ -디케톤류는 2,4-헥산디온, 5-메틸-2, 4-헥산디온, 2,4-헵탄디온, 5-메틸-2, 4-헵탄디온, 6-메틸-2, 4-헵탄디온, 2,4-옥탄디온일 수 있다. 디아민류의 치환기인 R6, R7, R8, R9, R10, R11은 수소 또는 알킬기이고, 이것들의 탄소수의 합계는 2 내지 8일 수 있다. 또한, 루테늄에 배위 결합된 디아민류는, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민일 수 있다.

<55> 또한, 루테늄 박막을 형성하기 위한 또 다른 소스로는 도 5에 도시된 바와 같이, 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 2개의 유기 배위자가 배위 결합된 유기 화합물일 수 있다. 여기서,  $\beta$ -케톤류의 치환기인 R1,R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함된 탄소수의 합계는 2 내지 5이다. 또한, 유기 배위자인 R12는 오레핀, 아민, 니트릴, 카르보닐 중 하나일 수 있다. 상기 루테늄에 배위한 오레핀은 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 부틸, 1,3-부타디엔중 어느 하나일 수 있다. 상기 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민 중 어느 하나일 수 있고, 니트릴기는, 아세트니트릴, 아크릴로니트릴일 수 있다.

<56> 본 실시예에서는 상기한 여러 가지 경우의 소스 중 비스(이소헵탄-2,4-디네이트)노보나다인 루테늄[ Bis(isoheptane-2,4-dinato)norbornadiene ruthenium:

$\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ , 이하 비스 노보나다인 루테늄이라 칭함] 소스를 일예로 들어 루테늄 박막을 제조할 수 있는 최적의 공정 조건을 얻어내도록 한다.

- <57> 우선, 증착율과 온도의 관계를 측정하기 위하여, CVD 챔버에 공급되는 루테늄 소스량, 산소 유량 및 CVD 챔버 온도를 변화시켜가면서 루테늄 박막의 증착율을 측정하였다. 그 결과, 도 6에 도시된 바와 같이, 루테늄 소스를 0.2 내지 1 ccm, 산소 유량을 8 내지 100 sccm로 변화시킨 상태에서, 증착 온도를 330 내지 440℃로 변화시켰을 때, 증착율에는 큰 변화가 없었다.
- <58> 또한, 같은 조건에서, 루테늄 소스량, 산소 유량 및 CVD 챔버 온도를 변화시켜가면서 비저항을 측정한 결과 역시, 도 7에서와 같이, 온도에 의존하지 않음을 알 수 있다.
- <59> 또한, 증착율과 압력의 관계를 측정하기 위하여, CVD 챔버에 공급되는 루테늄 소스량, 산소 유량 및 CVD 챔버의 압력을 변화시켜가면서 증착율을 측정하였다. 이때도 마찬가지로, 루테늄 소스를 0.2 내지 1 ccm, 산소 유량을 8 내지 100 sccm로 변화시킨 상태에서, 압력을 100 내지 700 Torr로 가변시켰다. 그 결과, 도 8에서와 같이, 증착율은 루테늄 소스량 및 산소 유량에만 변화하였을 뿐, 압력에 크게 영향을 받지 않았다.
- <60> 같은 조건에서, 루테늄 소스, 산소 유량 및 CVD 챔버의 압력을 변화시켜가면서 비저항을 측정하였는데, 비저항 역시 도 9에서와 같이 압력에 크게 구애되지 않았다.
- <61> 이에따라, 상기한 2개의  $\beta$ -디케톤류를 갖는 루테늄 소스들은 증착 온도 및 증착 압력에 크게 민감하지 않음을 알 수 있다. 단, 증착 온도의 경우 2개의  $\beta$ -디케톤류를 갖는 루테늄 소스, 예를 들어, 비스 노보나다인 루테늄 소스가 자체 분해되어 다른 물질과 반응할 수 있는 온도, 예컨대 250 내지 500℃에서 진행되는 것이 바람직하다.

<62> 다음은 루테튬 소스의 양을 고정시킨 상태에서 산소의 유량을 변화시켜, 비저항, 증착율 및 스텝 커버리지를 측정하였다. 이때, 본 실험에서는 산소 유량을 0 내지 100 sccm으로 변화시켰고, 루테튬 소스는 1ccm 공급하였다. 또한, 챔버내의 증착 온도는 350℃로, 증착 압력은 1Torr로 유지하였다. 이러한 조건에서 루테튬 박막을 증착하는 경우, 도 10의 그래프와 같이, 산소 유량이 점점 증대될수록 비저항이 급격히 감소하였고, 이에 반하여 증착율(증착 속도)은 증대되었다. 한편, 스텝 커버리지에 있어서는 산소 유량이 60sccm 이상이 공급됨에 따라 서서히 감소되었다.

<63> 여기서, 도 11 내지 도 13은 루테튬 박막의 SEM 사진을 보여준다.

<64> 도 11은 상기한 루테튬 소스에 산소를 16sccm 공급하여 루테튬 박막을 증착한 사진으로, (a)는 증착 당시의 루테튬 박막을 나타내고, (b)는 증착후 450℃에서 수소 분위기로 30분간 열처리 하였을 때의 루테튬 박막을 나타내고, (c)는 증착후 700℃에서 질소 분위기로 30분간 열처리하였을 때의 루테튬 박막이다. 또한, 도 12는 상기한 루테튬 소스에 산소를 40sccm 공급하여 루테튬 박막을 증착한 사진으로, (a)는 증착 당시의 루테튬 박막을 나타내고, (b)는 증착후 450℃에서 수소 분위기로 30분간 열처리 하였을 때의 루테튬 박막을 나타내고, (c)는 증착후 700℃에서 질소 분위기로 30분간 열처리하였을 때의 루테튬 박막이다. 도 13은 상기한 루테튬 소스에 산소를 70sccm 공급하여 루테튬 박막을 증착한 사진으로, (a)는 증착 당시의 루테튬 박막을 나타내고, (b)는 증착후 450℃에서 수소 분위기로 30분간 열처리 하였을 때의 루테튬 박막을 나타내고, (c)는 증착후 700℃에서 질소 분위기로 30분간 열처리하였을 때의 루테튬 박막을 나타낸다.

<65> 상기 도 11 내지 도 13에 따르면, 450℃ 열처리 공정을 진행하게 되면, 산소에 의한 루테튬 소스의 분해가 충분히 발생되어, 막내의 불순물이 감소되고, 일부 불순물이

빠져나가면서 결정립 성장 및 응집(agglomeration)이 일부 발생되었다. 그후, 700℃ 열처리를 진행하게 되면, 산소가 적게 공급된 부분은 오히려, 표면에 매끄러워진 반면, 산소가 다량 공급된 도 13의 (c)의 경우 심한 결정립 성장 및 응집이 발생되었다.

<66> 이러한 여러 가지의 실험 결과를 통하여, 최적의 비저항, 증착율 및 스텝 커버리지를 갖는 루테튬 박막을 형성하기 위하여는 산소 유량을 20 내지 60 sccm 정도 공급함이 적당하다.

<67> 다음으로, 루테튬 소스의 유량 변화에 따른 증착율 및 비저항에 대하여 설명한다. 도 14는 루테튬 소스량의 변화에 따른 증착율로서, 상기 그래프에 의하면, 증착율은 루테튬 소스량이 증대될수록 증착율이 증대되었으며, 특히, 산소의 유량 및 루테튬 소스량의 증대될수록 증착율이 크게 증대되었다.

<68> 비저항에 있어서도, 도 12에 도시된 바와 같이 루테튬 소스의 유량이 증대될수록 비저항도 증대되었다. 그러나, 상기 그래프에서와 같이, 산소의 유량이 증대될수록 비저항은 감소되었다.

<69> 이러한 결과에 따라, 최적의 비저항, 증착율 및 스텝 커버리지를 갖는 루테튬 박막을 형성하기 위하여는 2개의  $\beta$ -디케톤을 갖는 루테튬 소스를 약 0.2 내지 1ccm, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 0.8ccm 정도 공급함이 적당하다.

<70> 결과적으로, 2개의  $\beta$ -디케톤을 갖는 루테튬 소스를 이용하여 우수한 스텝 커버리지 특성, 증착율 및 비저항을 갖는 루테튬 박막을 증착하기 위하여는, 산소를 20 내지 60 sccm 유량으로 공급하고, 상기 루테튬 소스를 0.2 내지 1 ccm의 유량으로 공급한 상태에서, 루테튬 소스의 분해가 최대로 발생되도록 챔버내의 온도를 200 내지 500℃, 더

욱 바람직하게는 330 내지 430℃로 유지하고, 압력을 0.1 내지 30Torr, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5Torr를 유지하여, 루테늄 박막(110)을 증착한다.

<71> 그러면, 루테늄 핵(씨드)이 층간 절연막 표면에 고르게 형성되고, 공정 조건을 바꿀 필요 없이 양질의 루테늄 박막(110)이 증착된다. 그러므로, 2단계 CVD 공정이 배제됨에 따라, 공정 부담을 줄일 수 있고, 디바이스 신뢰성을 개선할 수 있다. 여기서, 상기 루테늄 박막 형성시 공정 효율을 증대시키기 위하여 질소 및 아르곤과 같은 불활성 가스를 더 주입할 수 있다.

<72> 또한, 본 실시예에서는 상기한 2개의  $\beta$ -디케톤류를 갖는 루테늄 소스의 밀착성을 측정하기 위하여 다음과 같은 검사를 실시한다. 여기서, 박막의 밀착성 검사를 필링(peeling) 검사라 한다. 이러한 필링 검사는 루테늄 박막을 형성한 후, 웨이퍼의 20cm×20cm의 범위를 커터로 5mm×5mm의 그리드를 형성하여 총 1600 그리드(grid)를 형성한다. 그후, 시편에 셀로판테이프를 부착한 후, 테이프를 박리시킨다음, 루테늄 박막이 박리된 그리드의 수를 계측한다. 그 결과, 본 발명의 루테늄 소스들로 형성된 루테늄 박막은 거의 박리되지 않았다. 하지만, 종래의 비스(에틸시클로펜타디에닐)루테늄 소스를 사용하는 경우는 거의 35개 달하는 그리드가 박리되었다. 이러한 실험을 근거로, 본 발명의 루테늄 소스에 의하여 형성된 루테늄 박막이 종래에 비하여 층간 절연막과의 접착 특성이 우수함을 알 수 있다.

<73> 도 16은 본 발명의 루테늄 박막의 누설 전류를 보여주는 그래프로서, 누설 전류에 있어서도 매우 안정적임을 알 수 있다.

<74> 이하, 상기한 루테늄 박막 제조방법을 이용한 MIM 캐패시터의 제조방법에 대하여 설명하도록 한다.



- <75> 도 17a를 참조하여, 반도체 기판(200) 상부에 스토리지 노드 플러그(205)를 갖는 층간 절연막(210)을 형성한다. 층간 절연막(210) 상부에 몰드 산화막(215)을 증착한다. 층간 절연막(210)과 몰드 산화막(215) 사이에 에치 스톱퍼(도시되지 않음)를 개시할 수 있다.
- <76> 그후, 스토리지 노드 플러그(205)가 노출되도록 몰드 산화막(215)을 식각하여, 하부 전극 영역(218)을 형성한다. 몰드 산화막(215) 및 하부 전극 영역(218) 상부에 루테튬 박막(220)을 형성한다. 이때, 루테튬 박막은 CVD 방식에 의해서, 330 내지 430℃의 온도, 0.5 내지 5Torr의 압력에서, 루테튬 소스를 0.2 내지 1ccm 정도 공급하고, 산소를 8 내지 100sccm, 바람직하게는 20 내지 60sccm을 공급하여 증착된다. 이때, 루테튬 소스는 루테튬에  $\beta$ -디케톤류가 연결된 유기 화합물 예를 들어, 비스(노보나다인)루테튬이 이용될 수 있다. 이와같은 루테튬 소스를 이용하고, 상기와 같은 공정 조건에서 루테튬 박막을 증착하면, 단일의 공정으로 균일한 두께의 루테튬막을 증착할 수 있다.
- <77> 다음, 도 17b에 도시된 바와 같이, 루테튬 박막(220)을 몰드 산화막(215) 표면이 노출되도록 화학적 기계적 연마하여, 하부 전극(225)을 형성한다. 화학적 기계적 연마 공정 전에, 루테튬 박막(220) 상부에 버퍼 산화막을 형성한다음, 화학적 기계적 연마 공정을 진행할 수 있다. 다음, 몰드 산화막(215)을 공지의 방식으로 제거한다. 그리고 나서, 하부 전극(225) 및 층간 절연막(210) 표면에 유전막(230), 예를 들어, 탄탈륨 산화막( $Ta_2O_5$ )을 형성한다. 유전막(230) 표면에, 상기 루테튬 박막(220)과 동일한 방식으로 루테튬 박막을 증착하여, 상부 전극(235)을 형성하여, 캐패시터(240)를 형성한다.
- <78> 이와같은 루테튬 박막 형성방법을 이용하여 MIM 캐패시터를 형성하므로써, 공정 단계를 간소화할 수 있으며, 우수한 루테튬 전극을 얻을 수 있다.

## 【발명의 효과】

- <79>       이상에서 자세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 루테늄 박막 형성시, 루테늄 소스로서 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류가 연결된 유기 화합물, 예를 들어 비스(노보나다인)루테늄을 소스로 이용하고, 산소 유량, 온도 및 압력을 조절하여, 비저항, 증착율 및 스텝 커버리지가 우수한 루테늄 박막을 형성한다.
- <80>       이러한 소스에 의하여 루테늄 박막을 증착하면, 핵 생성이 고르게 진행되고, 균일한 두께로 루테늄막이 성장되어, 단일의 공정으로 루테늄 박막을 증착할 수 있다.
- <81>       이와같이, 단일의 공정에 의하여 루테늄 박막을 증착할 수 있으므로, 공정을 단순화할 수 있으며, 공정 재현성을 개선할 수 있어, 소자의 신뢰성을 개선시킬 수 있다. 더욱이, 루테늄 박막 증착시 진공의 단절이 발생되지 않으므로, 압력의 변화가 발생되지 않아, 균일한 두께의 루테늄 박막을 형성할 수 있다.
- <82>       또한, 상기한 루테늄 소스에 의하여 형성된 루테늄 박막은 층간 절연막과의 밀착 특성 역시 우수하므로, 루테늄 박막이 층간 절연막으로부터 박리에 의해 발생하는 누설 전류를 방지할 수 있다.
- <83>       이상 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상의 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형이 가능하다.

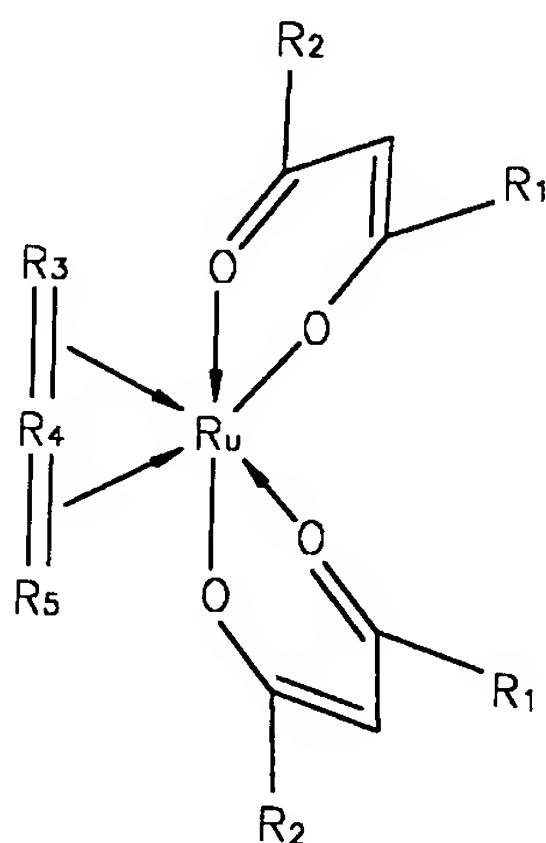
## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류가 연결된 유기 화합물 소스 및 산소를 공급하여 CVD 방식으로 루테늄 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식을 가지며, 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디엔류 배위 결합된 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.



(구조식중,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1,R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함되는 탄소류의 합계는 3 내지 5이다. 또한, 디엔류를 구성하는 유기기인 R3,R4,R5는 상호로 연결된 고리를 형성하여도 좋다.)

## 【청구항 3】

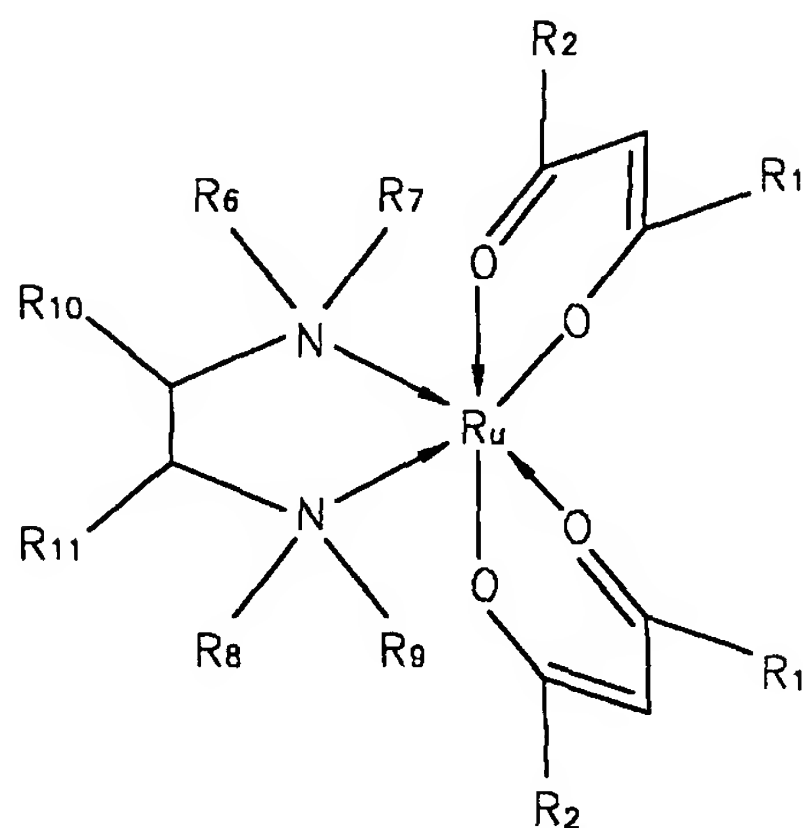
제 2 항에 있어서, 루테늄에 배위 결합된 디엔류는 1,4-디크로헥사디엔, 노보나디엔, 1,5-시크로옥타디엔인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 4】

제 2 항에 있어서, 상기 R1과 R2가 비대칭인 것을 특징으로 하는 루테튬 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식으로 표현되고, 루테튬에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디아민류가 배위 결합된 것을 특징으로 하는 루테튬 박막을 제조하는 방법.



(구조식중,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1 및 R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함되는 탄소수의 합계는 2 내지 5이다. 또한, 디아민류의 치환기인 R6, R7, R8, R9, R10, R11은 수소 또는 알킬기이고, 이것의 탄소수의 합계는 2 내지 8이다.)

## 【청구항 6】

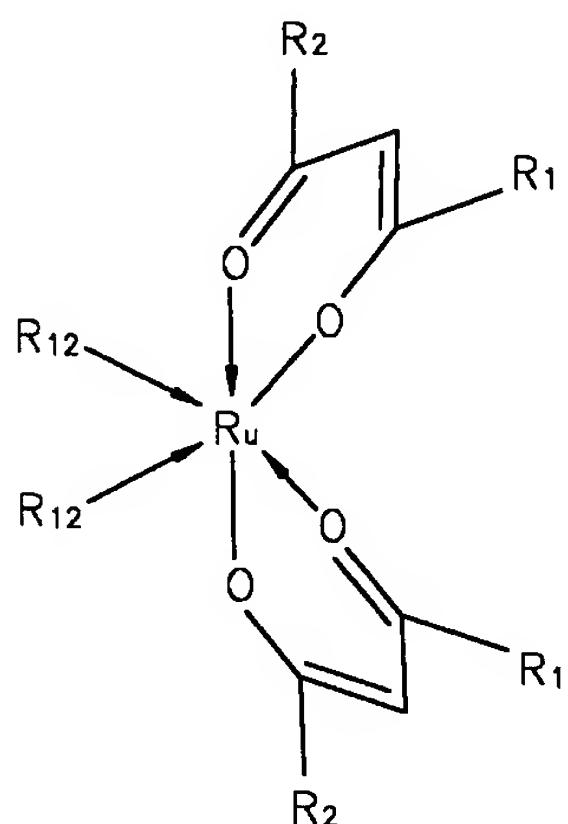
제 5 항에 있어서, 상기 루테튬에 배위 결합된 디아민류는, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민인 것을 특징으로 하는 루테튬 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 R1과 R2가 비대칭인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식으로 표현되고, 상기 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 2개의 유기 배위자가 배위 결합된 유기 루테늄 화합물인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.



(구조식중,  $\beta$ -케톤류의 치환기인 R1,R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함된 탄소수의 합계는 2 내지 5이다. 또한, 유기 배위자인 R12는 오레핀, 아민, 니트릴, 카르보닐 중 하나이다.)

## 【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 오레핀은 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 부틸, 1,3-부타디엔중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 11】

제 10 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 니트릴기는, 아세트니트릴, 아크릴로니트릴인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 12】

제 8 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 2개의  $\beta$ -디케톤류는 2,4-헥산디온, 5-메틸-2,4-헥산디온, 2,4-헵탄디온, 5-메틸-2,4-헵탄디온, 6-메틸-2,4-헵탄디온, 2,4-옥탄디온인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 13】

제 1 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 비스(이소헵탄-2,4-디오네이트)노보나다인 루테늄[Bis(isoheptane-2,4-dionato)norbornadiene ruthenium:  $\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ ]인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 14】

제 1 항에 있어서, 상기 산소는 20 내지 60 sccm 유량으로 공급하는 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

## 【청구항 15】

제 14 항에 있어서, 상기 루테늄 유기 화합물 소스는 0.2 내지 1ccm 만큼 공급하는 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 16】**

제 1 항에 있어서, 상기 루테튬 박막은 330 내지 430℃의 온도에서 증착하는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 17】**

제 1 항에 있어서, 상기 루테튬 박막은 0.5 내지 5Torr의 압력하에서 증착하는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 18】**

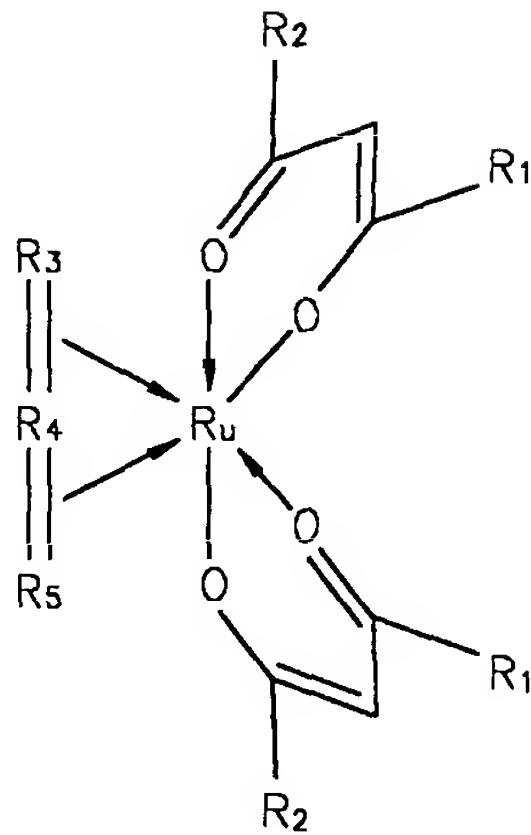
제 1 항에 있어서, 상기 루테튬 박막 증착시 질소 및 아르곤과 같은 불활성 가스를 공급하는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 19】**

루테튬에 2개의  $\beta$ -디케톤류가 연결된 유기 화합물 소스를 0.2 내지 1 ccm 만큼 공급하고, 산소를 20 내지 60 sccm의 유량으로 공급하여 CVD 방식에 의해 루테튬 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 20】**

제 19 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식을 가지며, 루테튬에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디엔류 배위 결합된 것을 특징으로 하는 루테튬 박막을 제조하는 방법.



(구조식중,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1,R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함되는 탄소류의 합계는 3 내지 5이다. 또한, 디엔류를 구성하는 유기기인 R3,R4,R5는 상호 연결된 고리를 형성하여도 좋다.)

#### 【청구항 21】

제 20 항에 있어서, 루테늄에 배위 결합된 디엔류는 1,4-디크로헥사디엔, 노보나디엔, 1,5-시크로옥타디엔인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

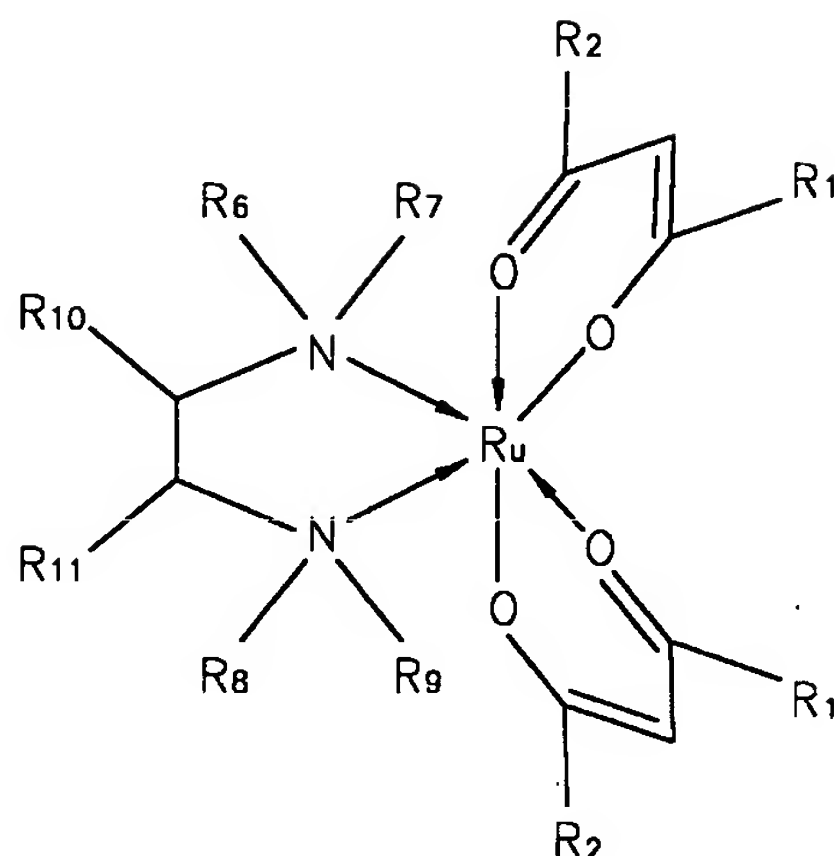
#### 【청구항 22】

제 20 항에 있어서, 상기 R1과 R2가 비대칭인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

#### 【청구항 23】

제 19 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식으로 표현되고, 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디아민류가 배위 결합된 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.





(구조식중,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1 및 R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함되는 탄소수의 합계는 2 내지 5이다. 또한, 디아민류의 치환기인 R6, R7, R8, R9, R10, R11은 수소 또는 알킬기이고, 이것의 탄소수의 합계는 2 내지 8이다.)

#### 【청구항 24】

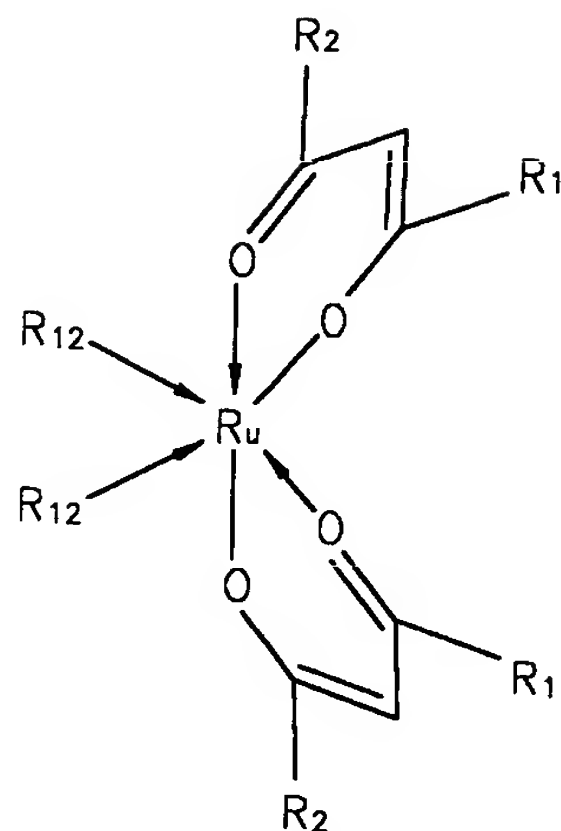
제 23 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 디아민류는, N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌디아민인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

#### 【청구항 25】

제 23 항에 있어서, 상기 R1과 R2가 비대칭인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

#### 【청구항 26】

제 19 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식으로 표현되고, 상기 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 2개의 유기 배위자가 배위 결합된 유기 루테늄 화합물인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.



(구조식중,  $\beta$ -케톤류의 치환기인 R1,R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함된 탄소수의 합계는 2 내지 5이다. 또한, 유기 배위자인 R12는 오레핀, 아민, 니트릴, 카르보닐 중 하나이다.)

#### 【청구항 27】

제 26 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 오레핀은 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 부틸, 1,3-부타디엔중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

#### 【청구항 28】

제 27 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

#### 【청구항 29】

제 28 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 니트릴기는, 아세트니트릴, 아크릴로니트릴인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 30】**

제 26 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 2개의  $\beta$ -디케톤류는 2,4-헥산디온, 5-메틸-2,4-헥산디온, 2,4-헵탄디온, 5-메틸-2, 4-헵탄디온, 6-메틸-2,4-헵탄디온, 2,4-옥탄디온인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 31】**

제 19 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 비스(이소헵탄-2,4-디오네이트)노보나다인 루테늄인 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 32】**

제 19 항에 있어서, 상기 루테늄 박막은 330 내지 430℃의 온도에서 증착하는 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 33】**

제 19 항에 있어서, 상기 루테늄 박막은 0.5 내지 5Torr의 압력하에서 증착하는 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 34】**

제 19 항에 있어서, 상기 루테늄 박막 증착시 질소 및 아르곤과 같은 불활성 가스를 공급하는 것을 특징으로 하는 루테늄 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 35】**

비스(이소헵탄-2,4-디오네이트)노보나다인 루테늄을 0.2 내지 1ccm 만큼 공급하고, 산소를 20 내지 60 sccm의 유량으로 공급하고, 330 내지 430℃의 온도 및 0.5 내지 5Torr의 압력하에서 CVD 방식으로 루테늄 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 36】**

제 35 항에 있어서, 상기 루테튬 박막 증착시 질소 및 아르곤과 같은 불활성 가스를 더 공급하는 것을 특징으로 하는 루테튬 박막을 제조하는 방법.

**【청구항 37】**

반도체 기판 상에 루테튬 박막으로 하부 전극을 형성하는 단계;

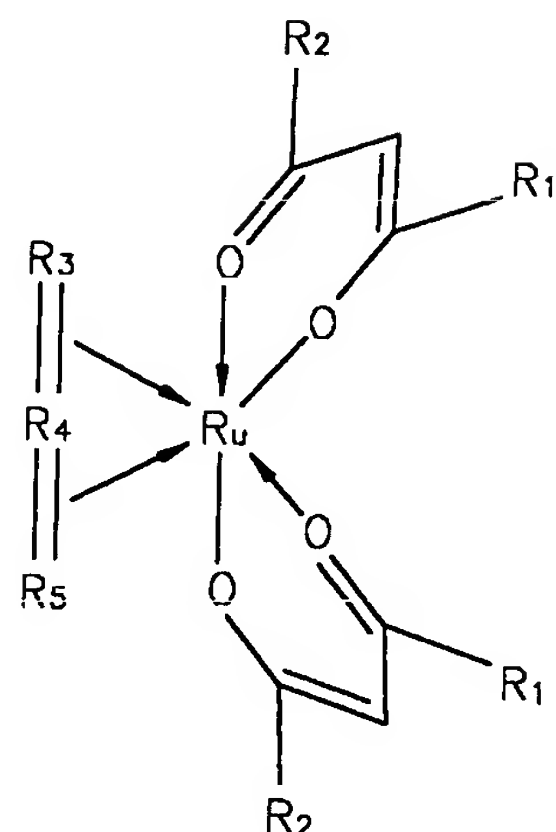
상기 하부 전극 표면에 유전막을 형성하는 단계; 및

상기 유전막 표면에 루테튬 박막으로 하부 전극을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 하부 전극 및/또는 상부 전극용 루테튬 박막을 형성하는 단계는, 루테튬에 2개의  $\beta$ -디케톤류가 연결된 유기 화합물 소스를 0.2 내지 1 ccm 만큼 공급하고, 산소를 20 내지 60 sccm의 유량으로 공급하여 CVD 방식으로 형성하는 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

**【청구항 38】**

제 37 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식을 가지며, 루테튬에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디엔류 배위 결합된 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.



(구조식중,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1,R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함되는 탄소류의 합계는 3 내지 5이다. 또한, 디엔류를 구성하는 유기기인 R3,R4,R5는 상호로 연결된 고리를 형성하여도 좋다.)

#### 【청구항 39】

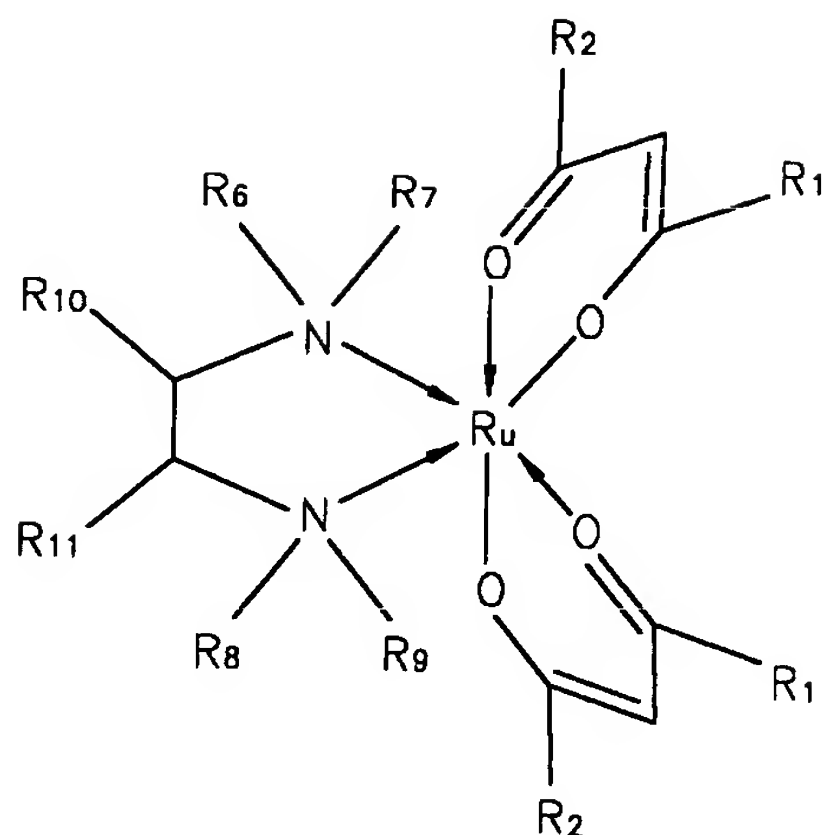
제 38 항에 있어서, 루테늄에 배위 결합된 디엔류는 1,4-디크로헥사디엔, 노보나디엔, 1,5-시크로옥타디엔인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

#### 【청구항 40】

제 38 항에 있어서, 상기 R1과 R2가 비대칭인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

#### 【청구항 41】

제 37 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식으로 표현되고, 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 1개의 디아민류가 배위 결합된 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.



(구조식중,  $\beta$ -디케톤류의 치환기인 R1 및 R2는 알킬기이고, R1, R2에 포함되는 탄소수의 합계는 2 내지 5이다. 또한, 디아민류의 치환기인 R6, R7, R8, R9, R10, R11은 수소 또는 알킬기이고, 이것의 탄소수의 합계는 2 내지 8이다.)

【청구항 42】

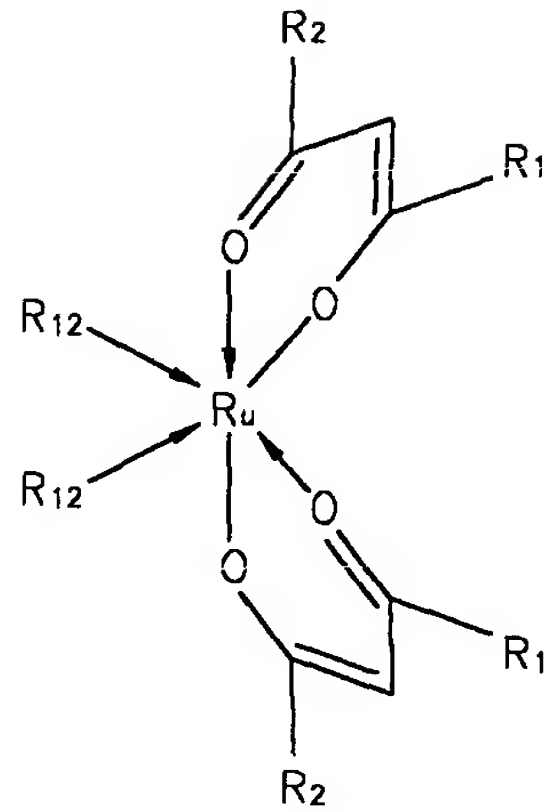
제 41 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 디아민류는, N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌디아민인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

【청구항 43】

제 41 항에 있어서, 상기 R1과 R2가 비대칭인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

【청구항 44】

제 37 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 다음의 구조식으로 표현되고, 상기 루테늄에 2개의  $\beta$ -디케톤류 및 2개의 유기 배위자가 배위 결합된 유기 루테늄 화합물인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.



(구조식중,  $\beta$ -케톤류의 치환기인 R1,R2는 알킬기이고, R1,R2에 포함된 탄소수의 합계는 2 내지 5이다. 또한, 유기 배위자인 R12는 오레핀, 아민, 니트릴, 카르보닐 중 하나이다.)

【청구항 45】

제 44 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 오레핀은 에틸렌, 프로필렌, 2-메틸프로필렌, 부틸, 1,3-부타디엔중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

【청구항 46】

제 45 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

【청구항 47】

제 46 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 니트릴기는, 아세트니트릴, 아크릴로니트릴인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

**【청구항 48】**

제 45 항에 있어서, 상기 루테늄에 배위 결합된 2개의  $\beta$ -디케톤류는 2,4-헥산디온, 5-메틸-2,4-헥산디온, 2,4-헵탄디온, 5-메틸-2, 4-헵탄디온, 6-메틸-2,4-헵탄디온, 2,4-옥탄디온인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

**【청구항 49】**

제 37 항에 있어서, 상기 유기 화합물 소스는 비스(이소헵탄-2,4-디오네이트)노보나다인 루테늄인 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

**【청구항 50】**

제 37 항에 있어서, 상기 루테늄 박막은 330 내지 430℃의 온도에서 증착하는 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

**【청구항 51】**

제 37 항에 있어서, 상기 루테늄 박막은 0.5 내지 5Torr의 압력하에서 증착하는 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

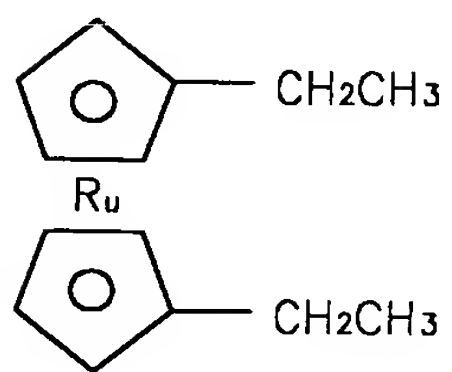
**【청구항 52】**

제 37 항에 있어서, 상기 루테늄 박막 제조시, 질소 및 아르곤 가스와 같은 불활성 가스를 더 공급하는 것을 특징으로 하는 MIM 캐패시터의 제조방법.

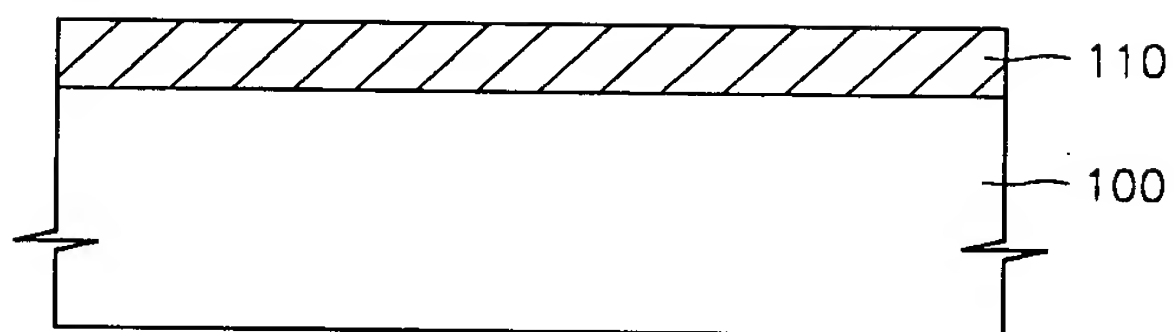


## 【도면】

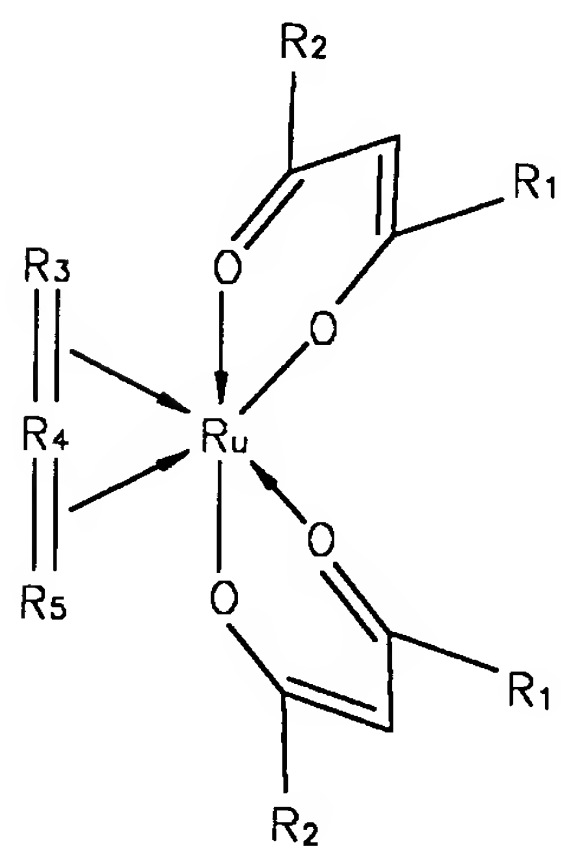
【도 1】



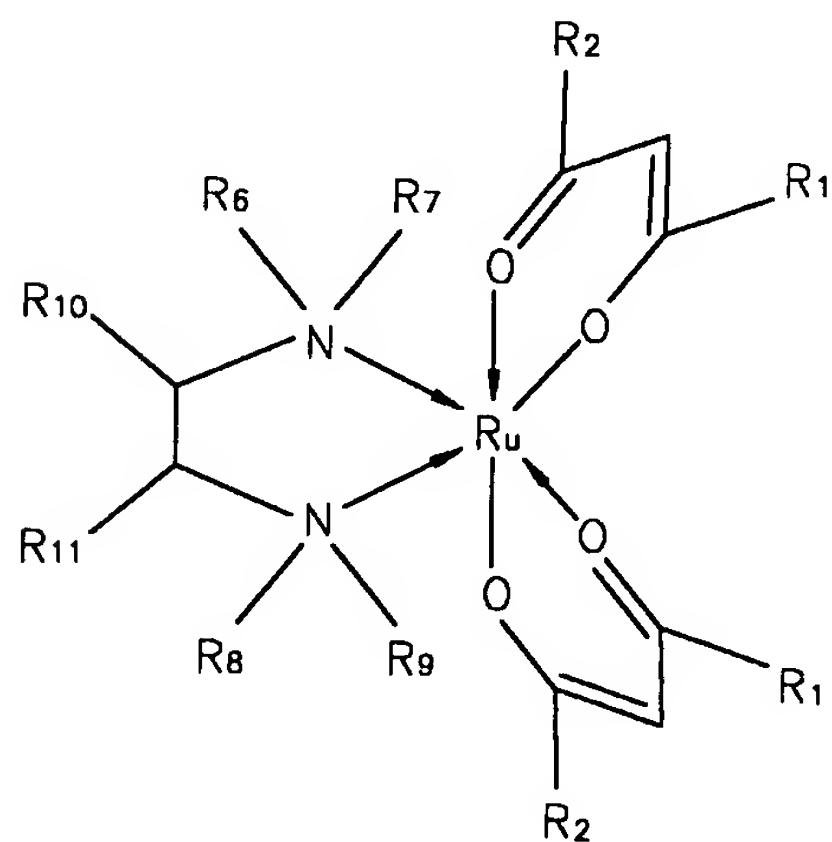
【도 2】



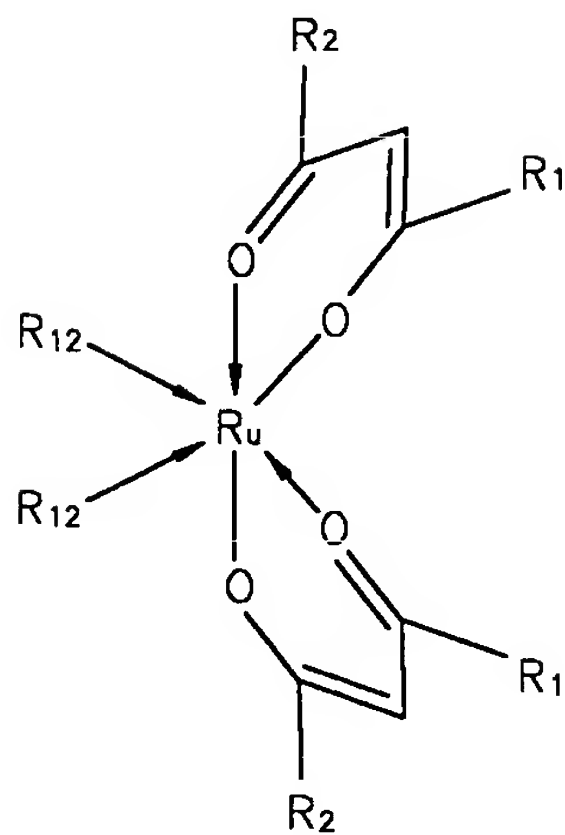
【도 3】



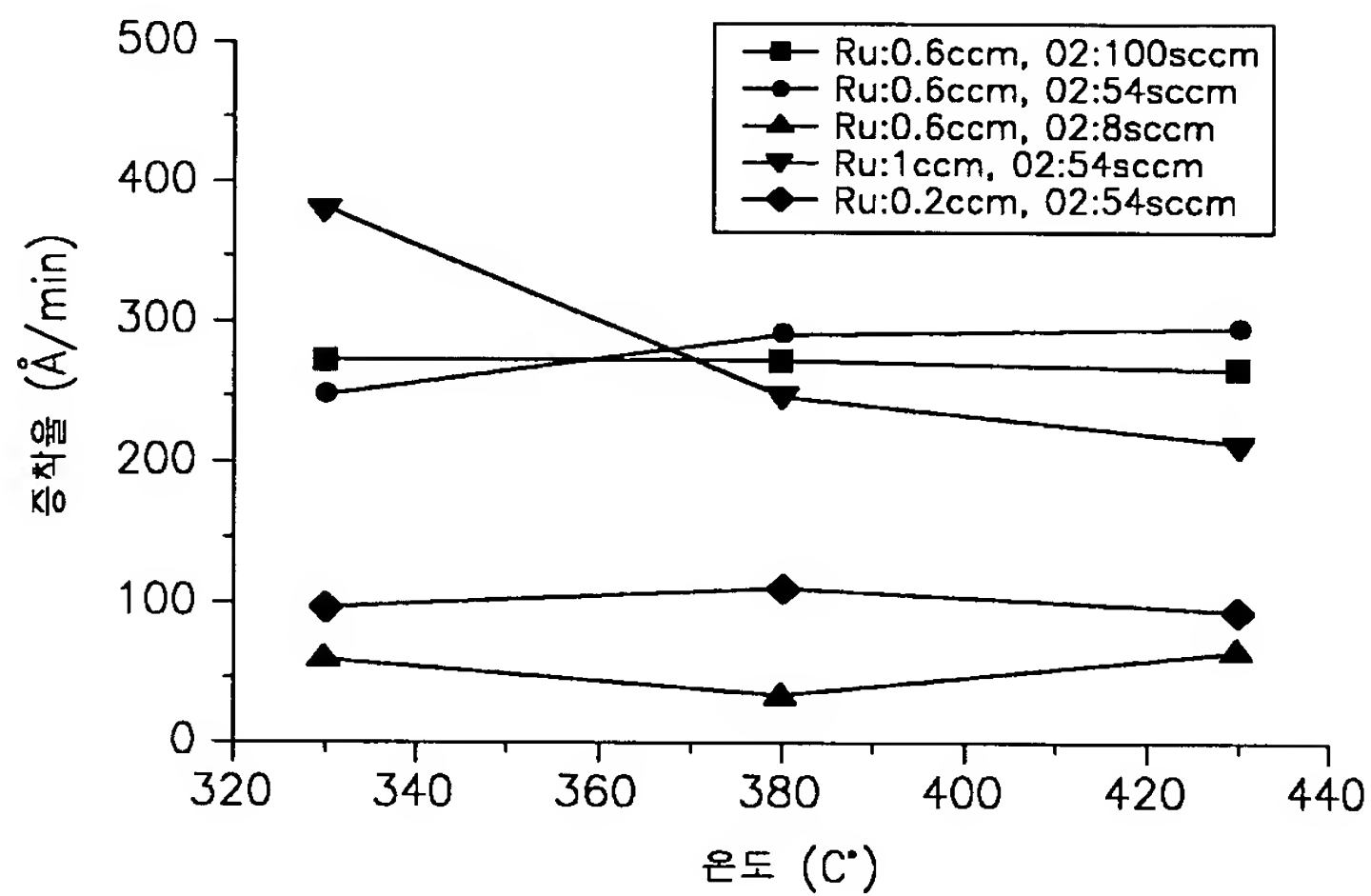
【도 4】



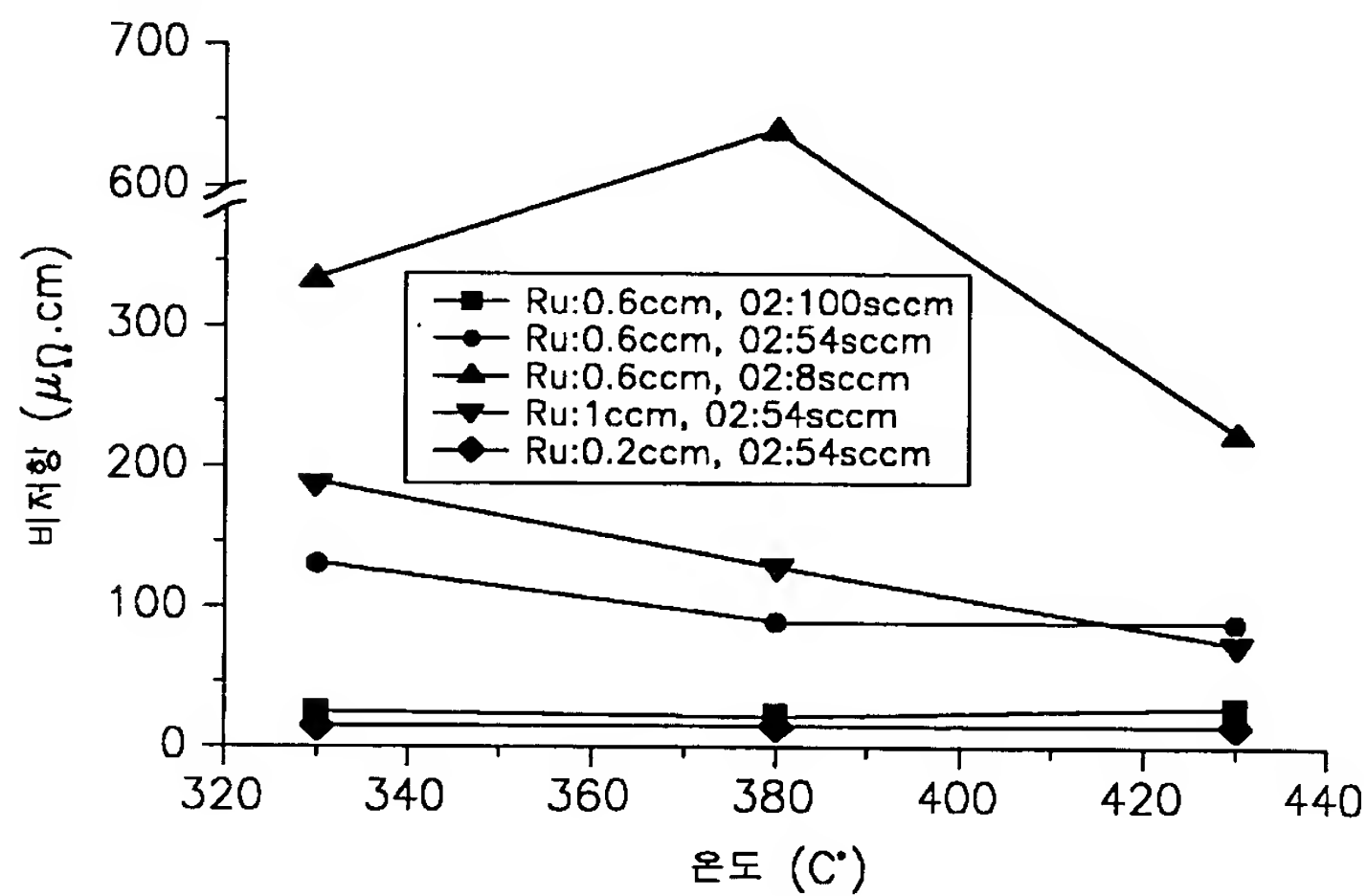
【도 5】



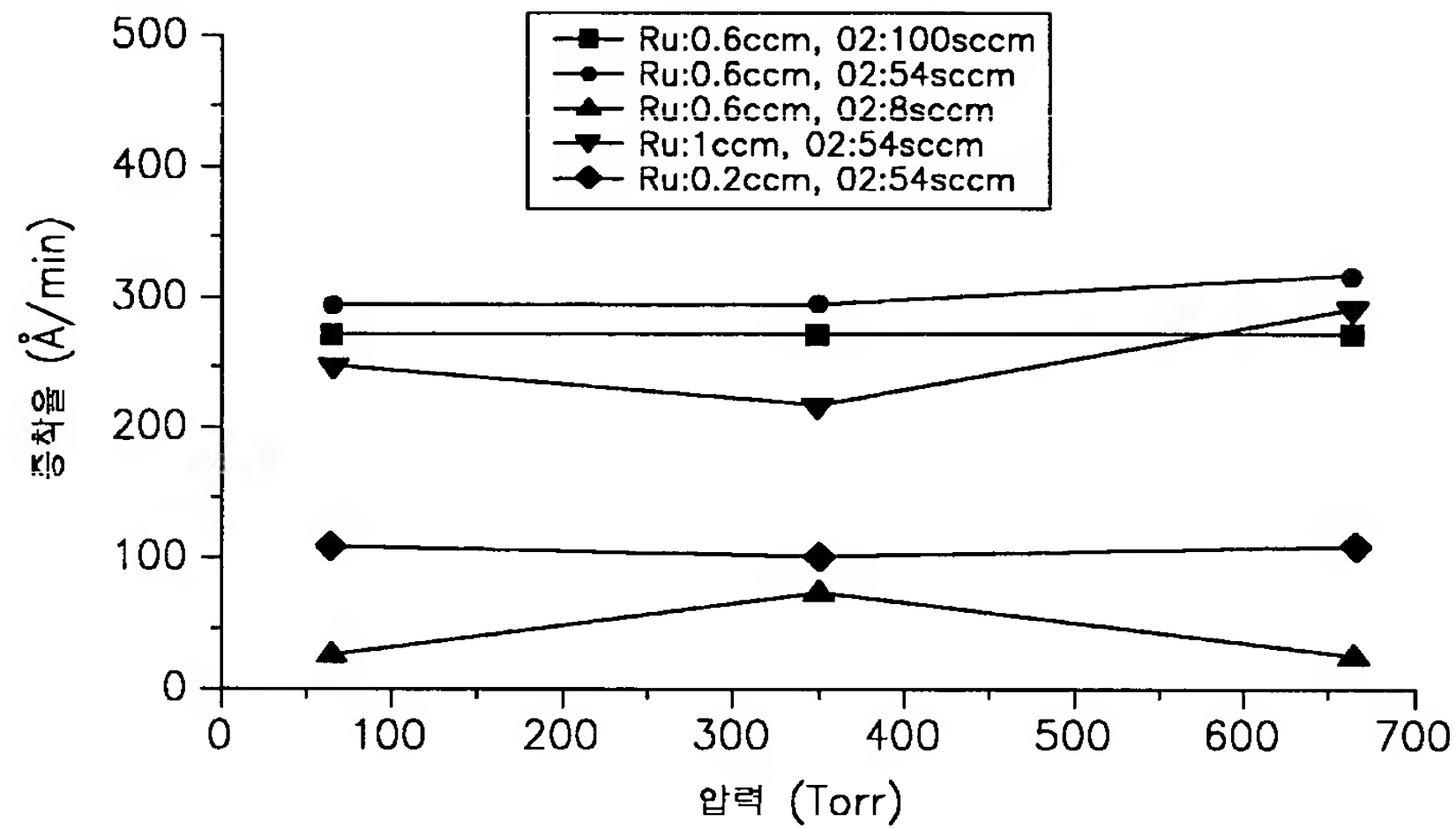
【도 6】



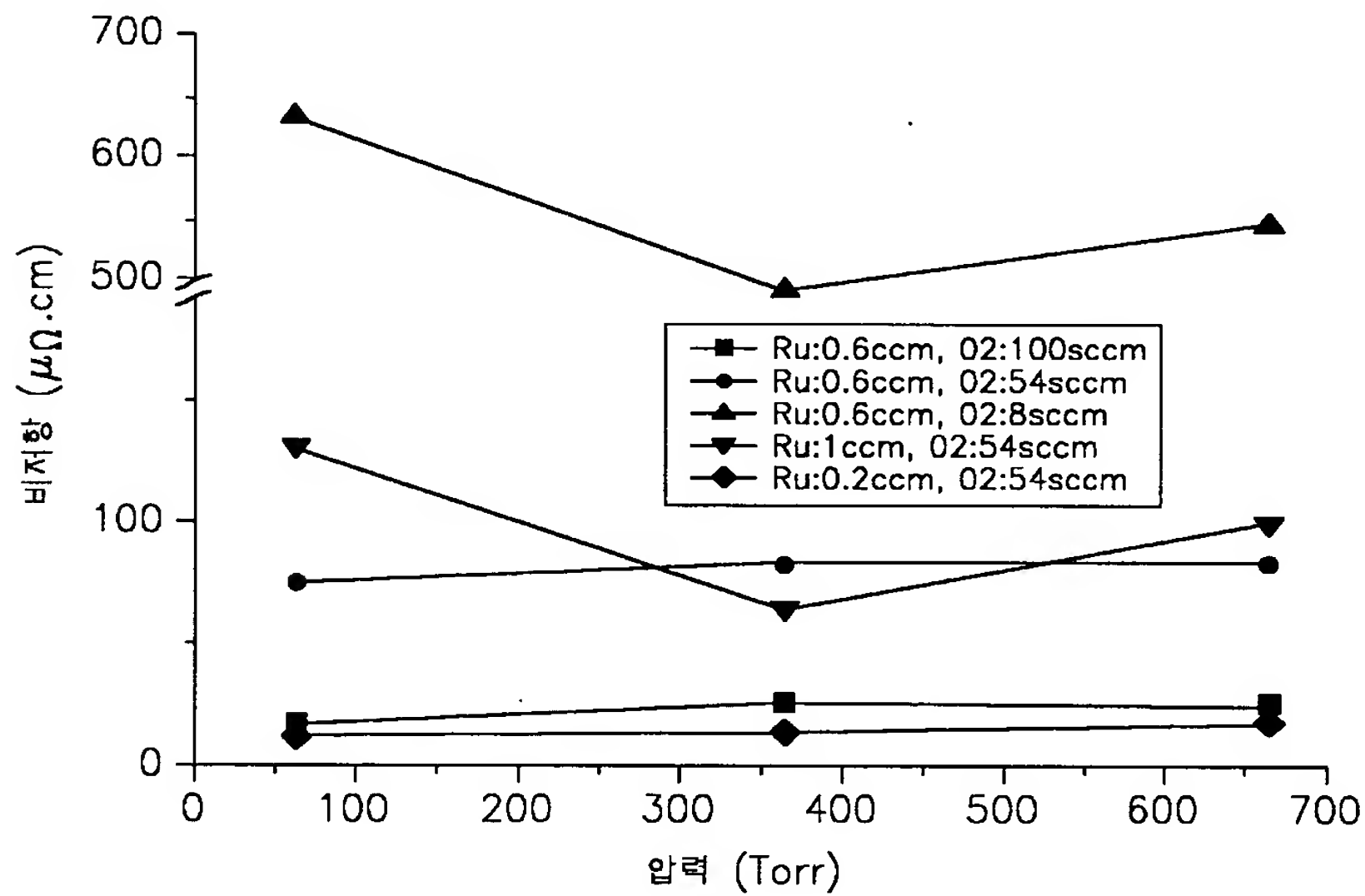
【도 7】



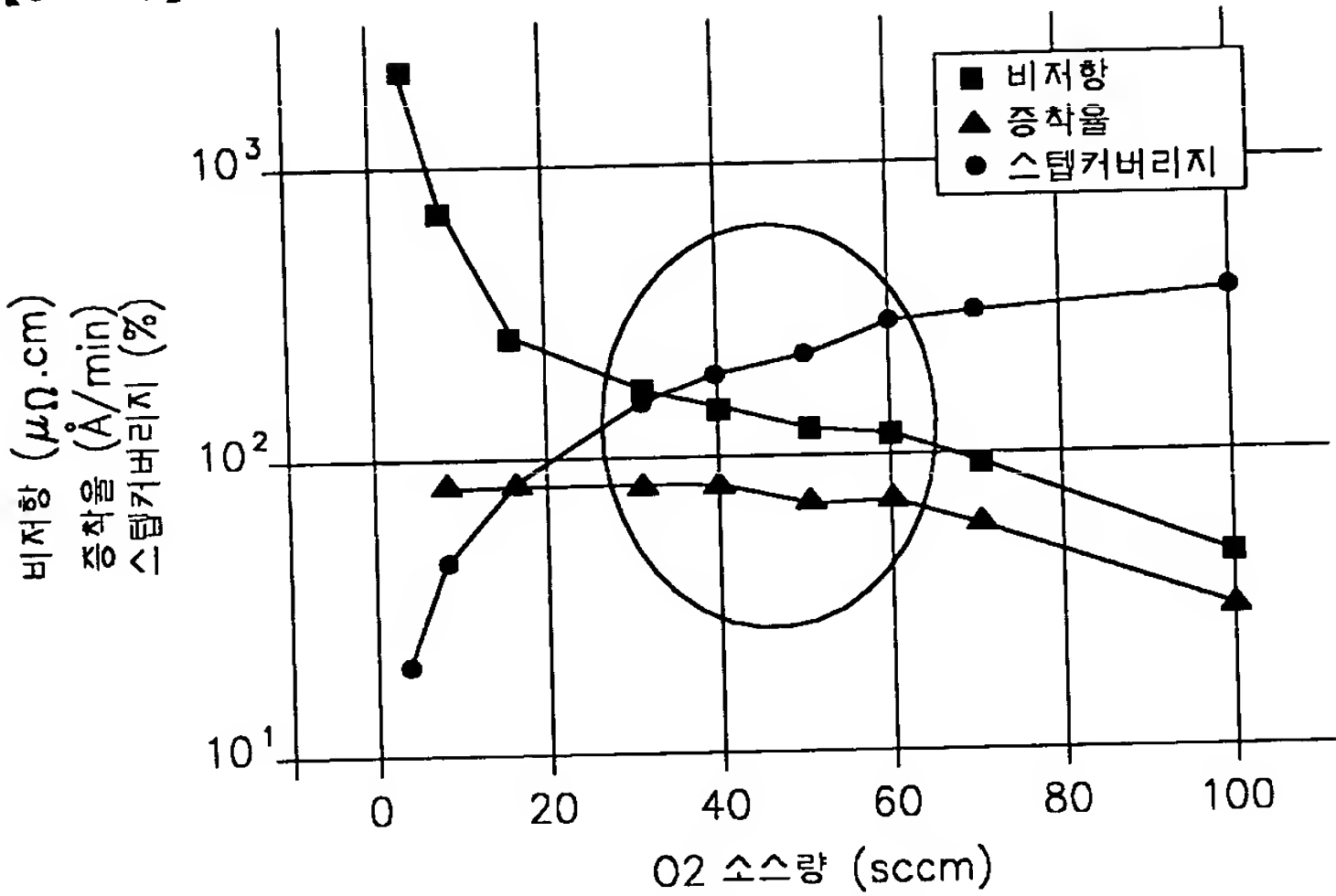
【도 8】



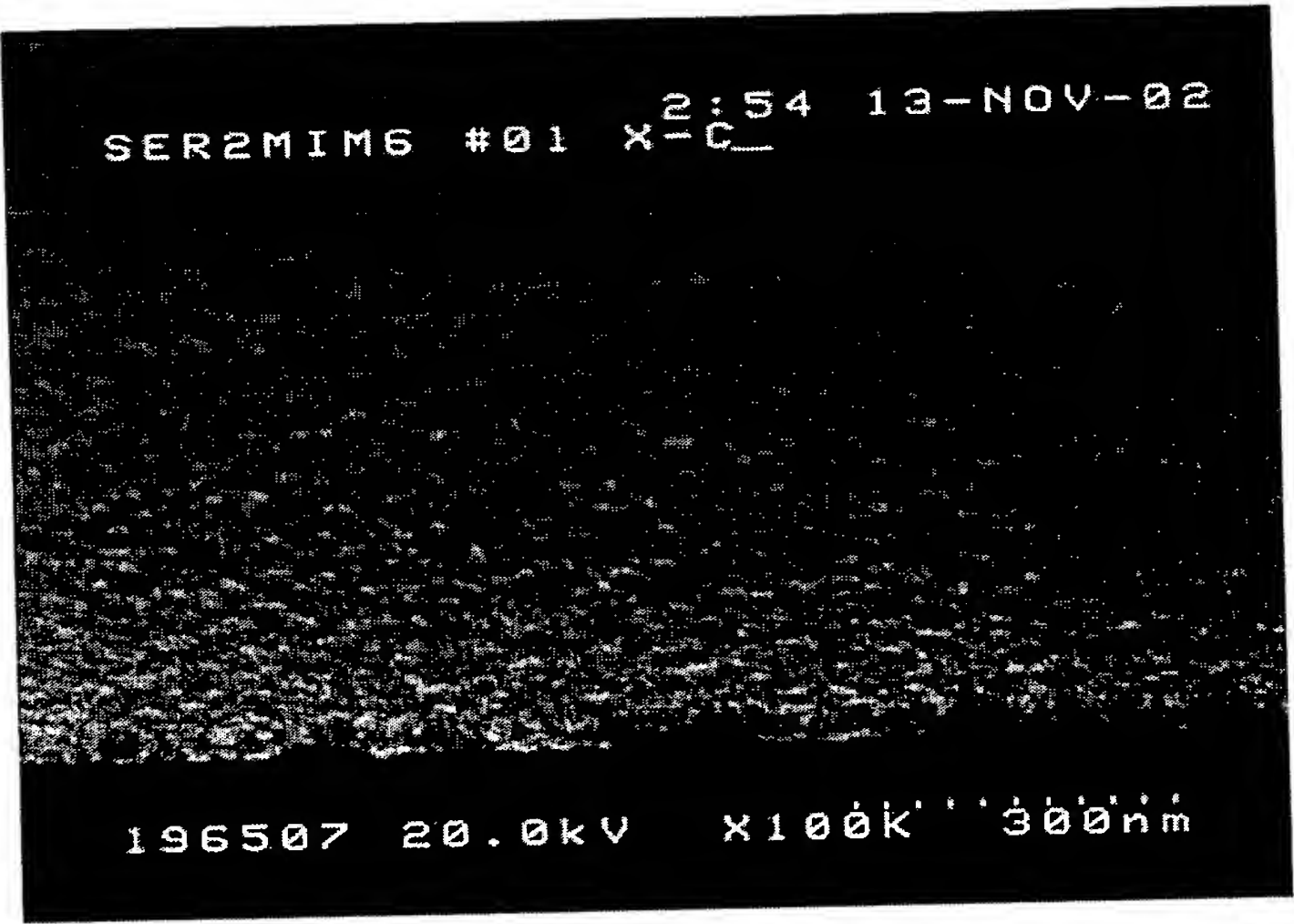
【도 9】



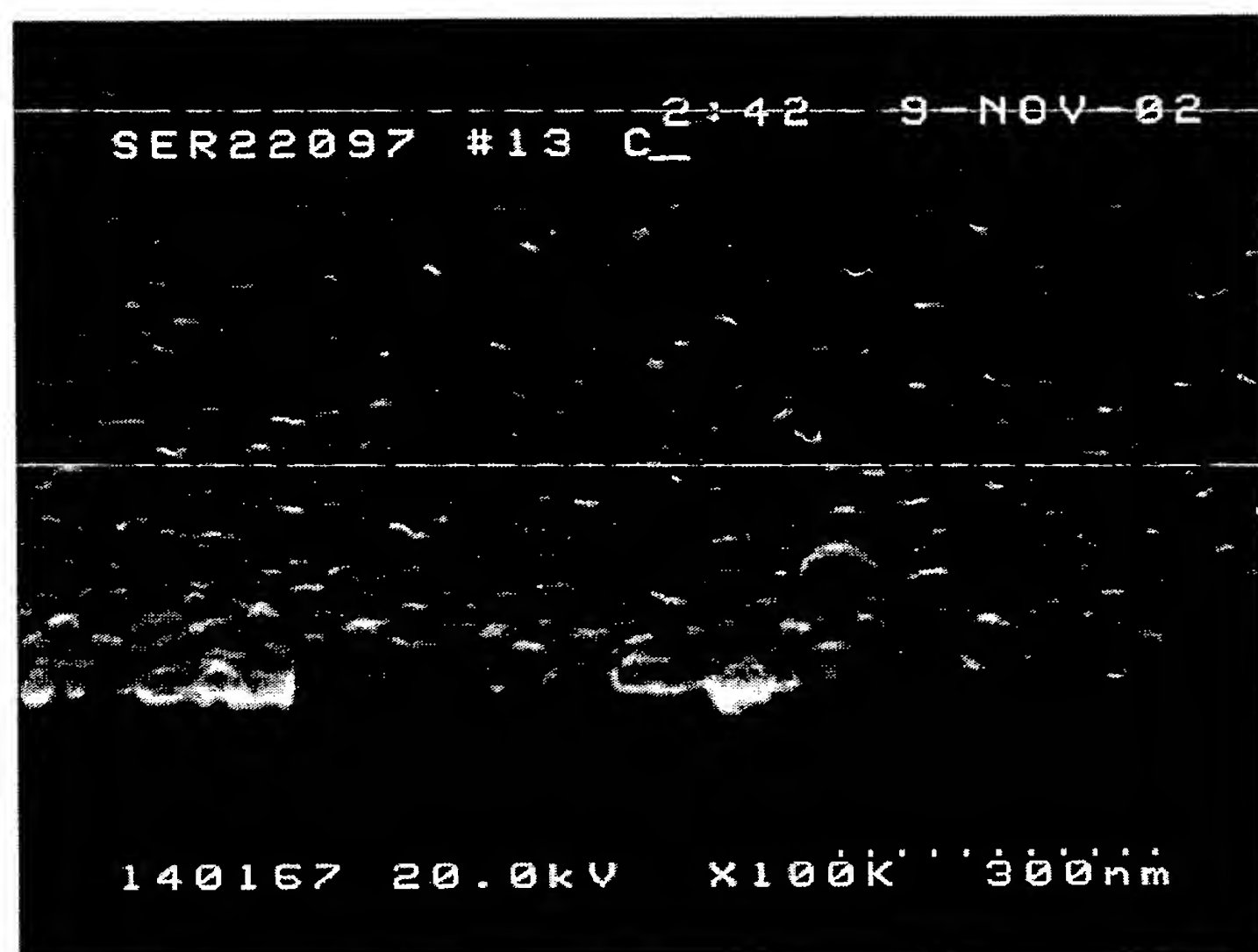
【도 10】



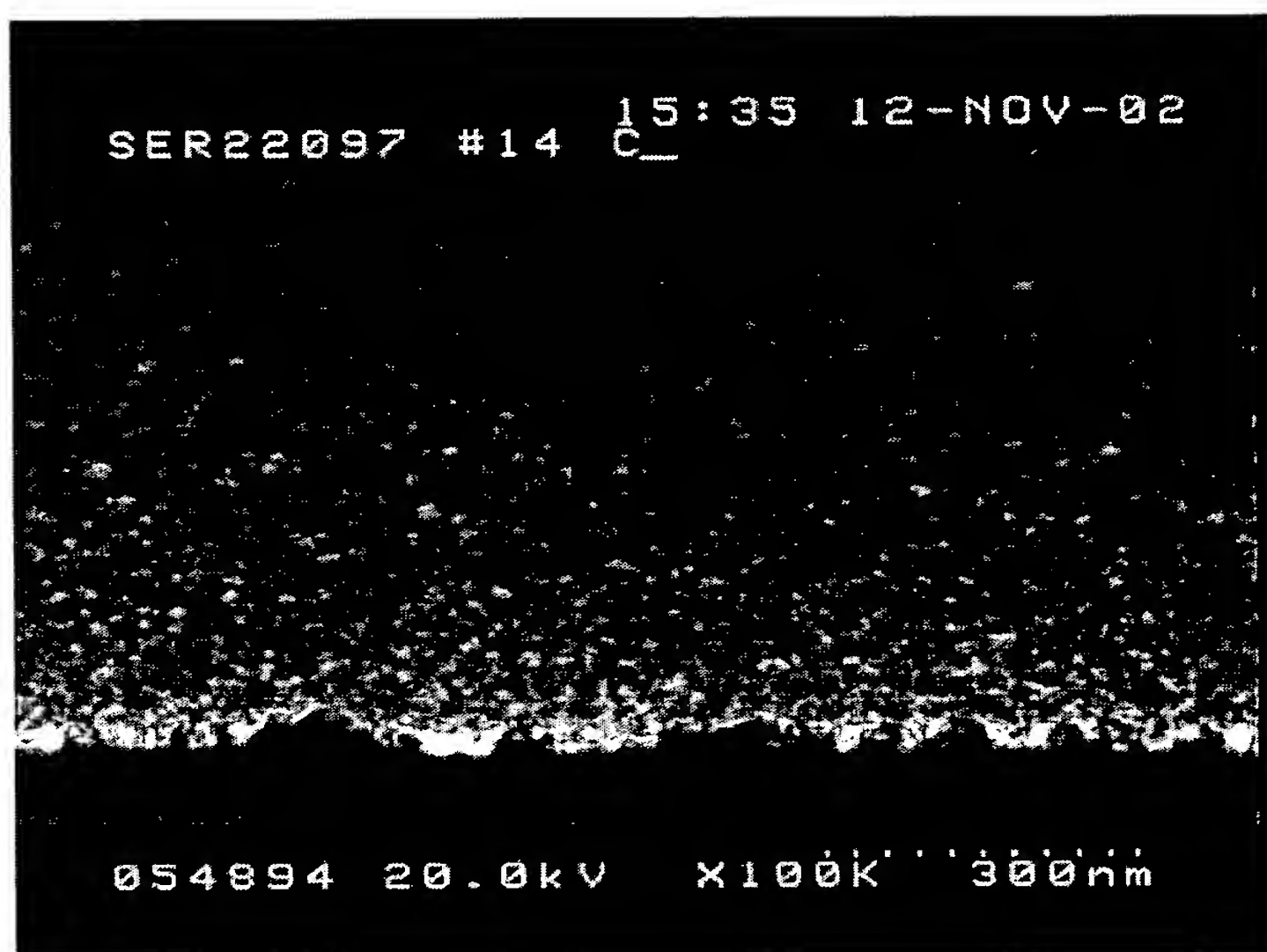
【도 11a】



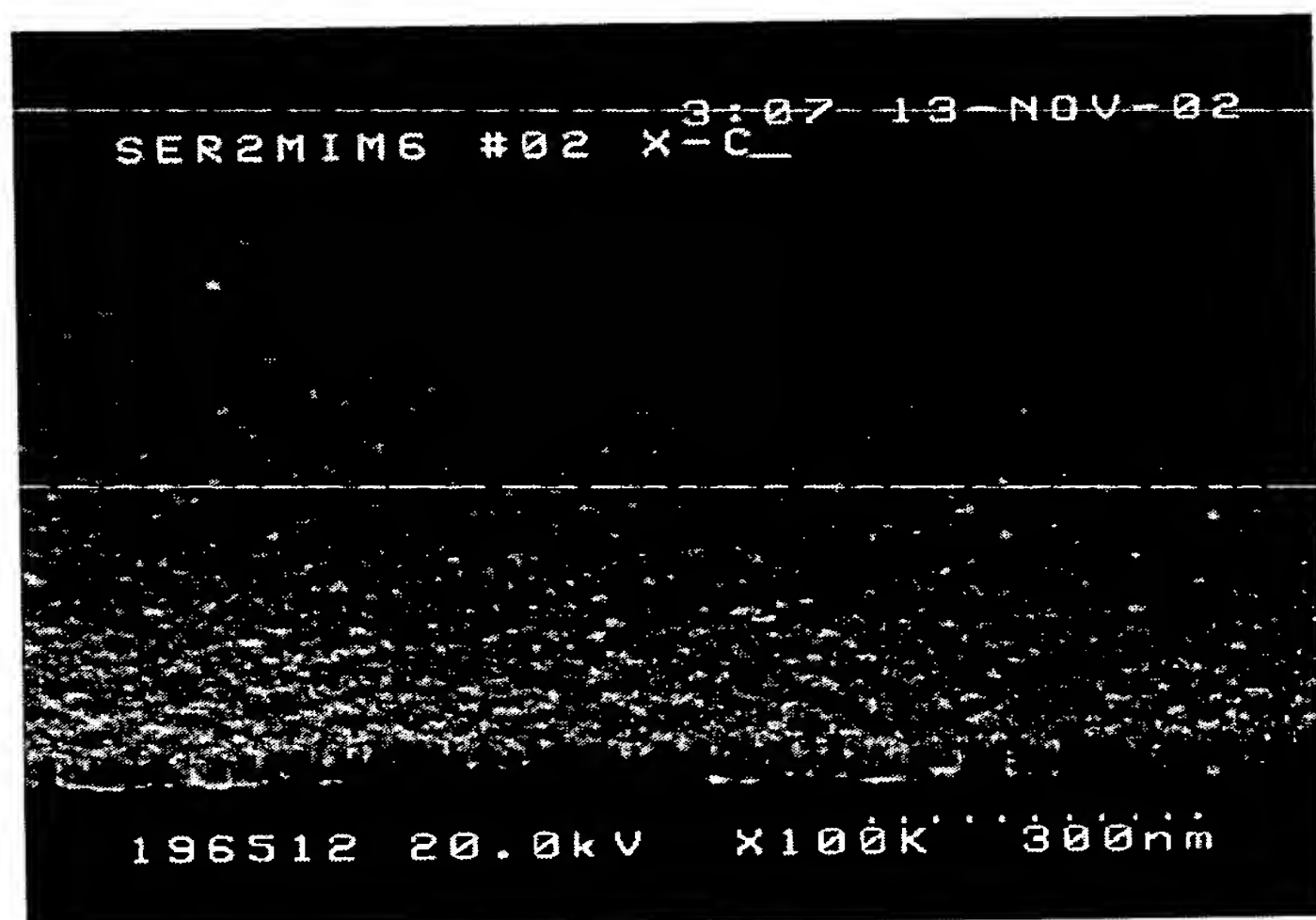
【도 11b】



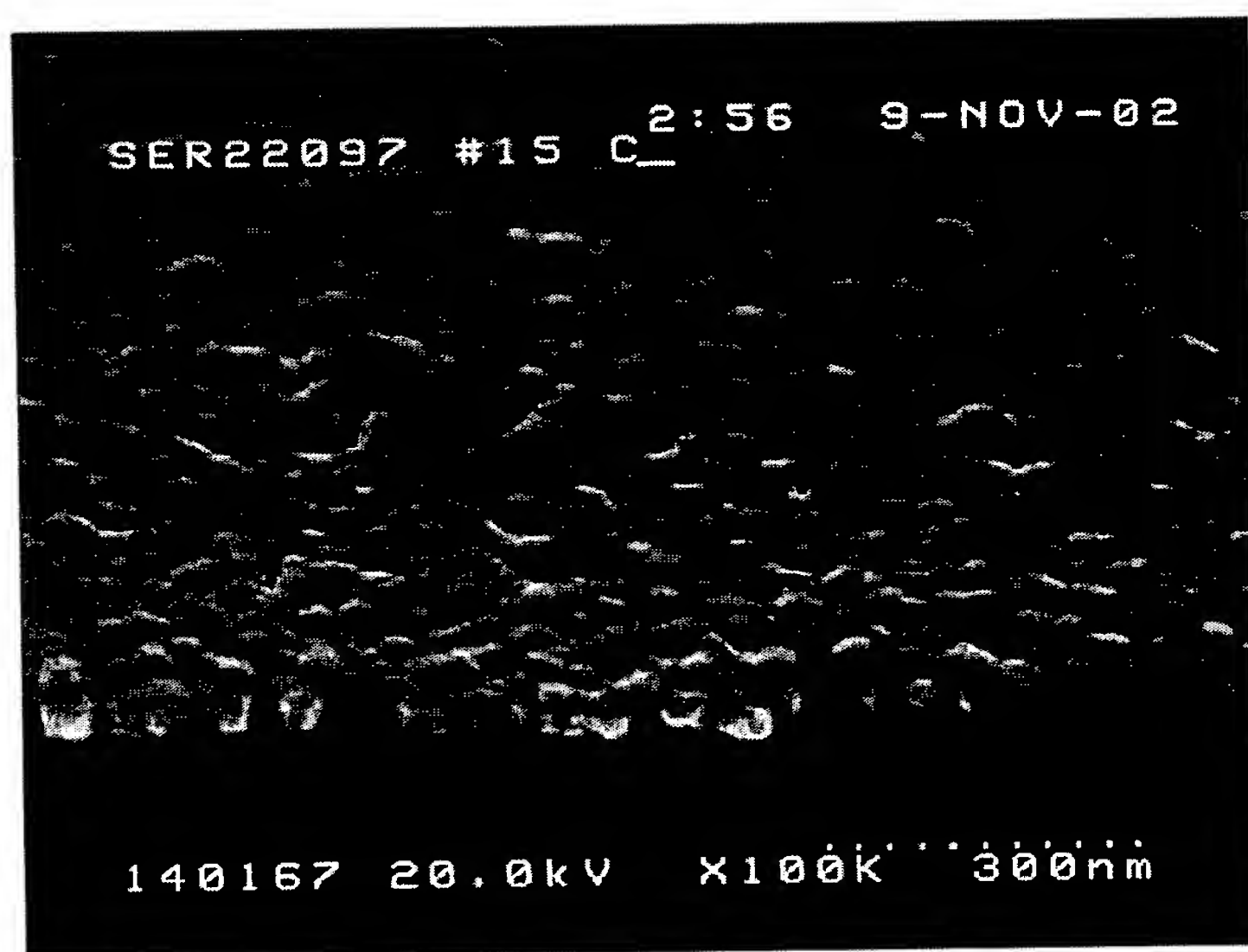
【도 11c】



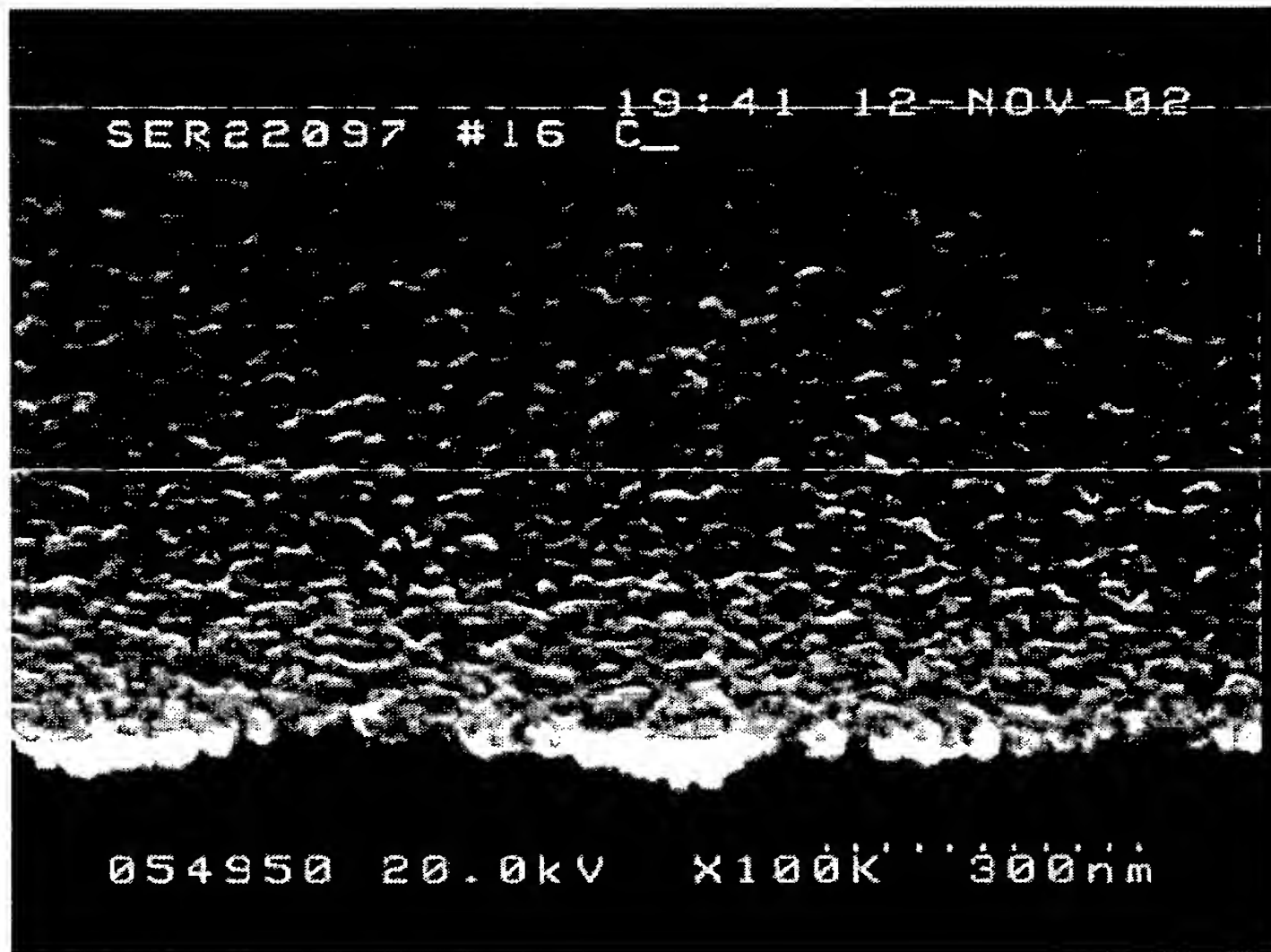
【도 12a】



【도 12b】



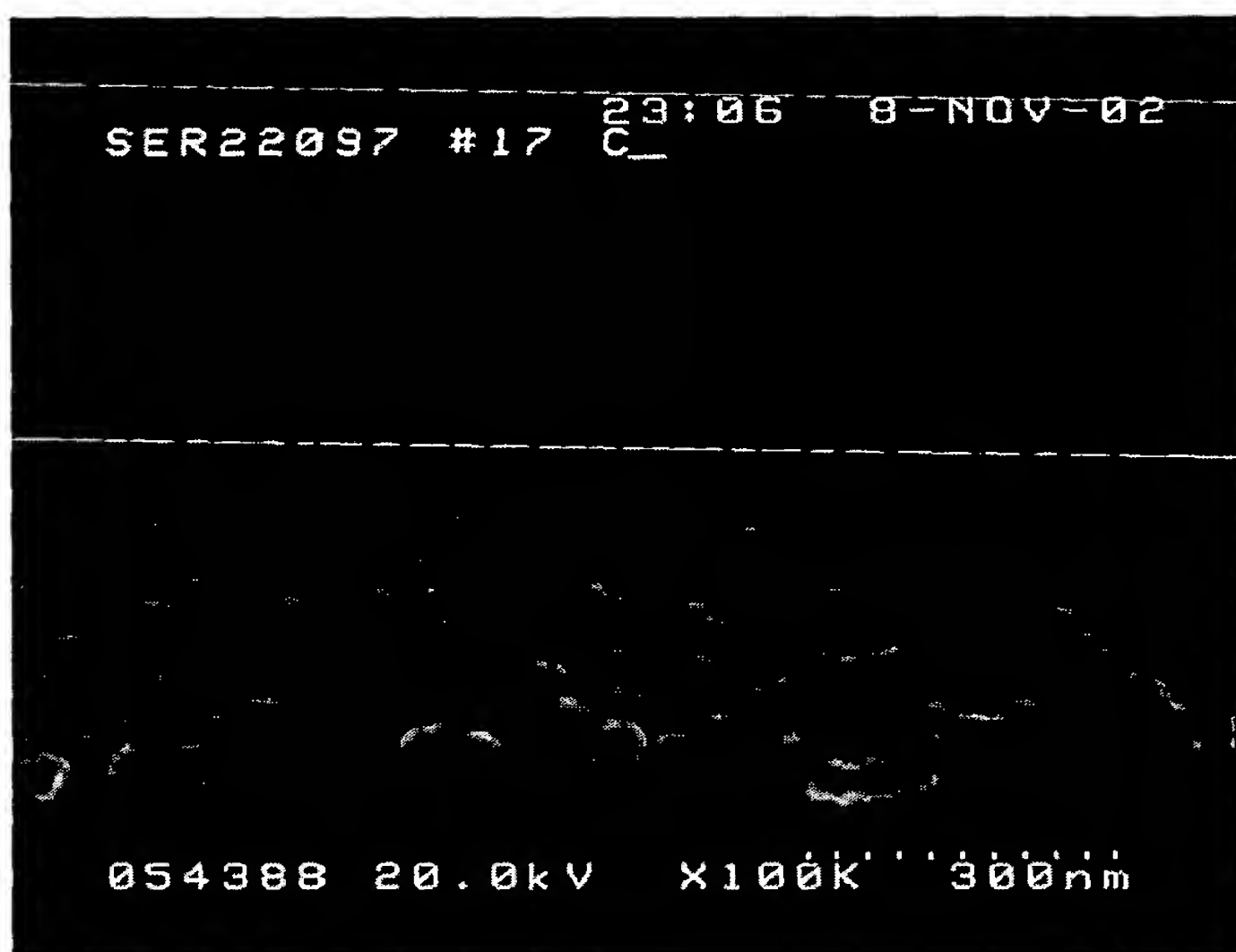
【도 12c】



【도 13a】



【도 13b】

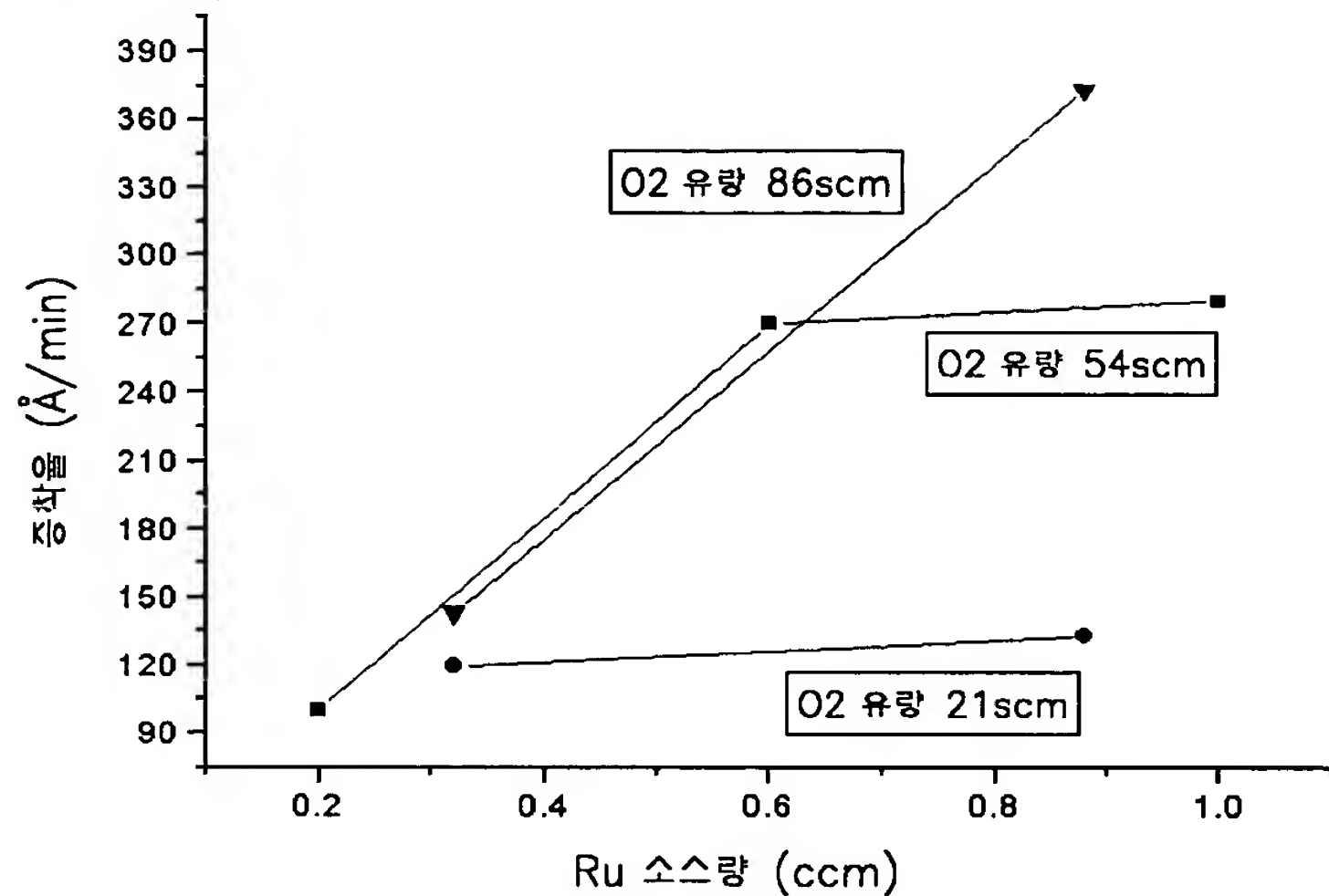


【도 13c】

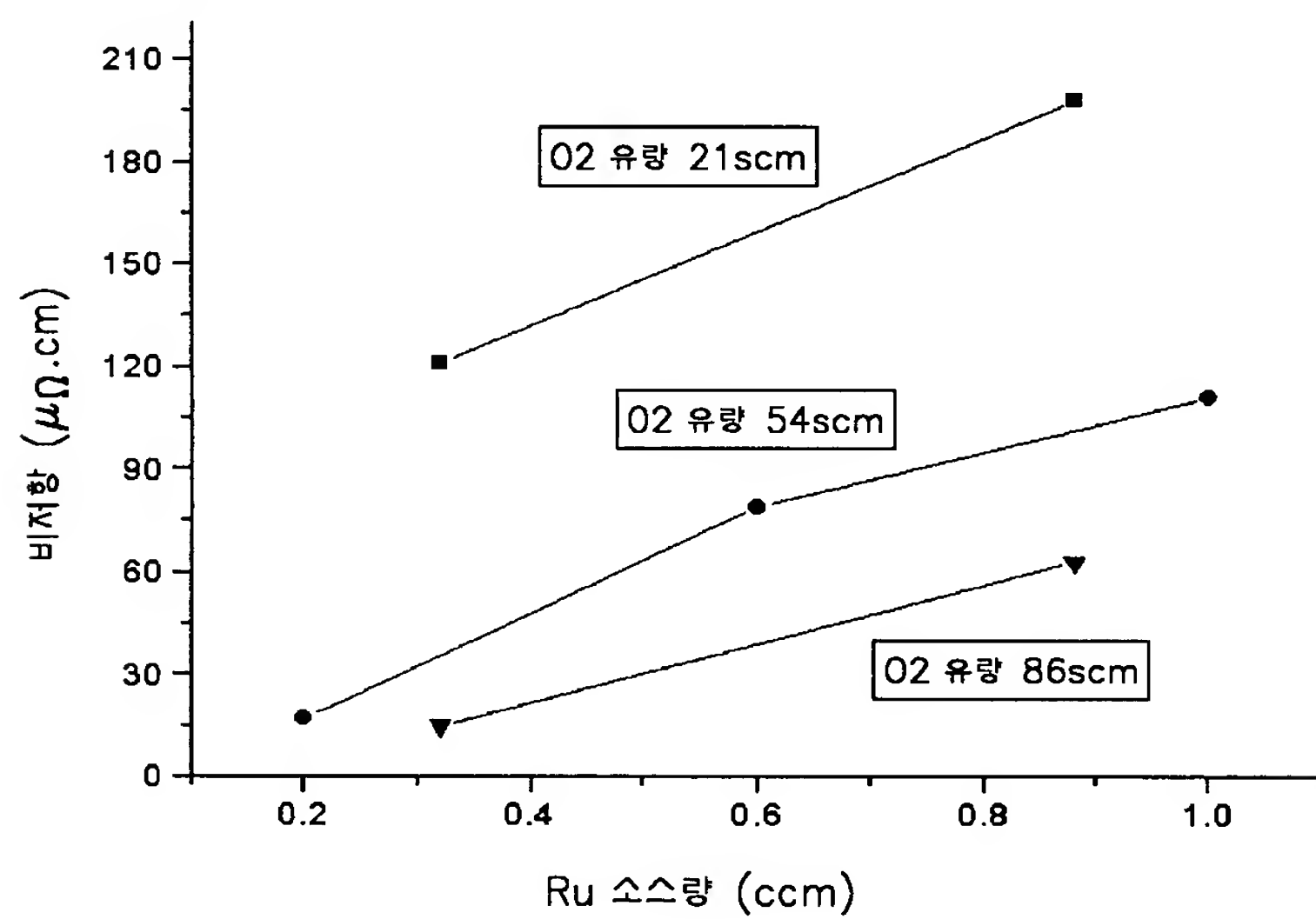




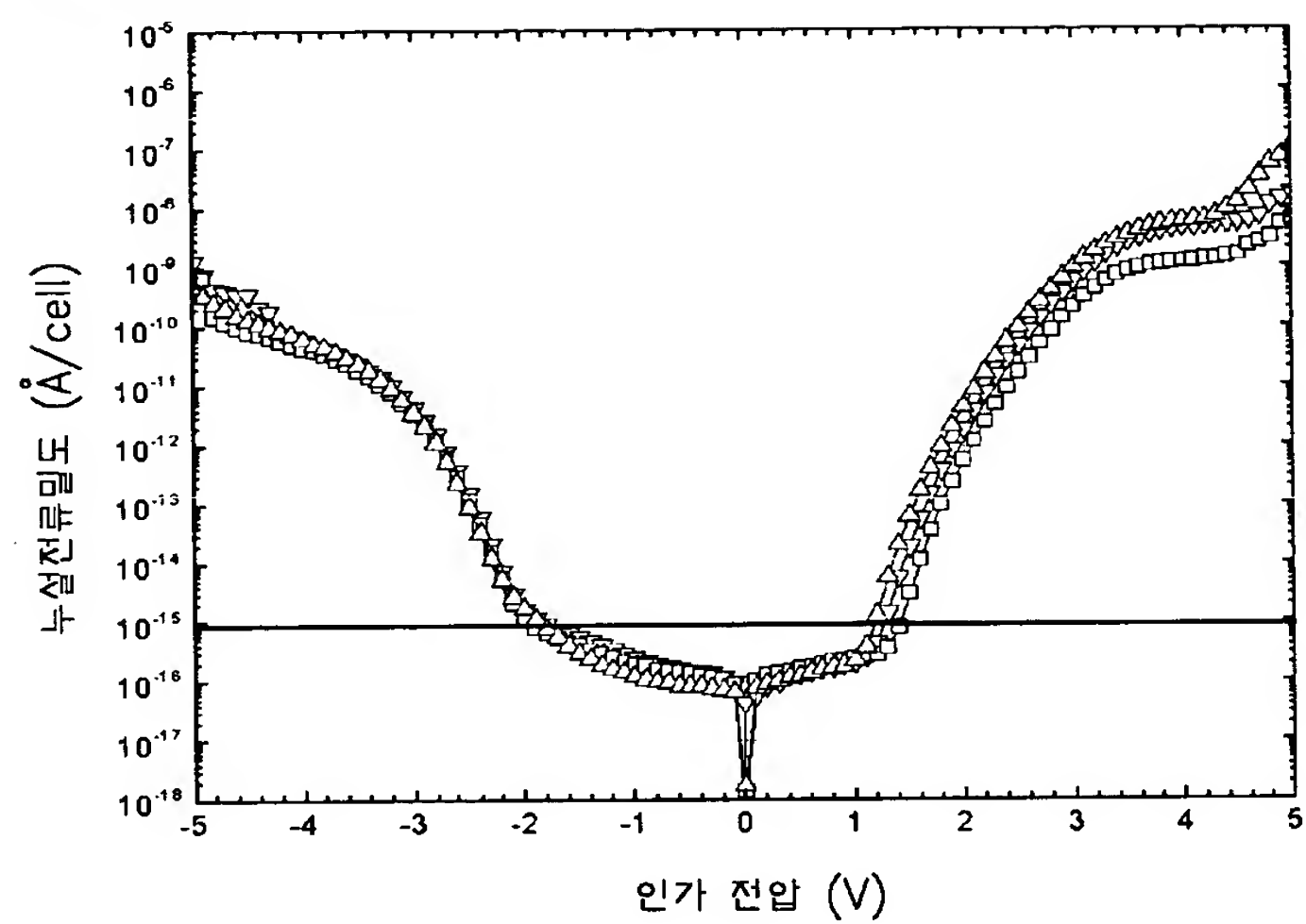
【도 14】



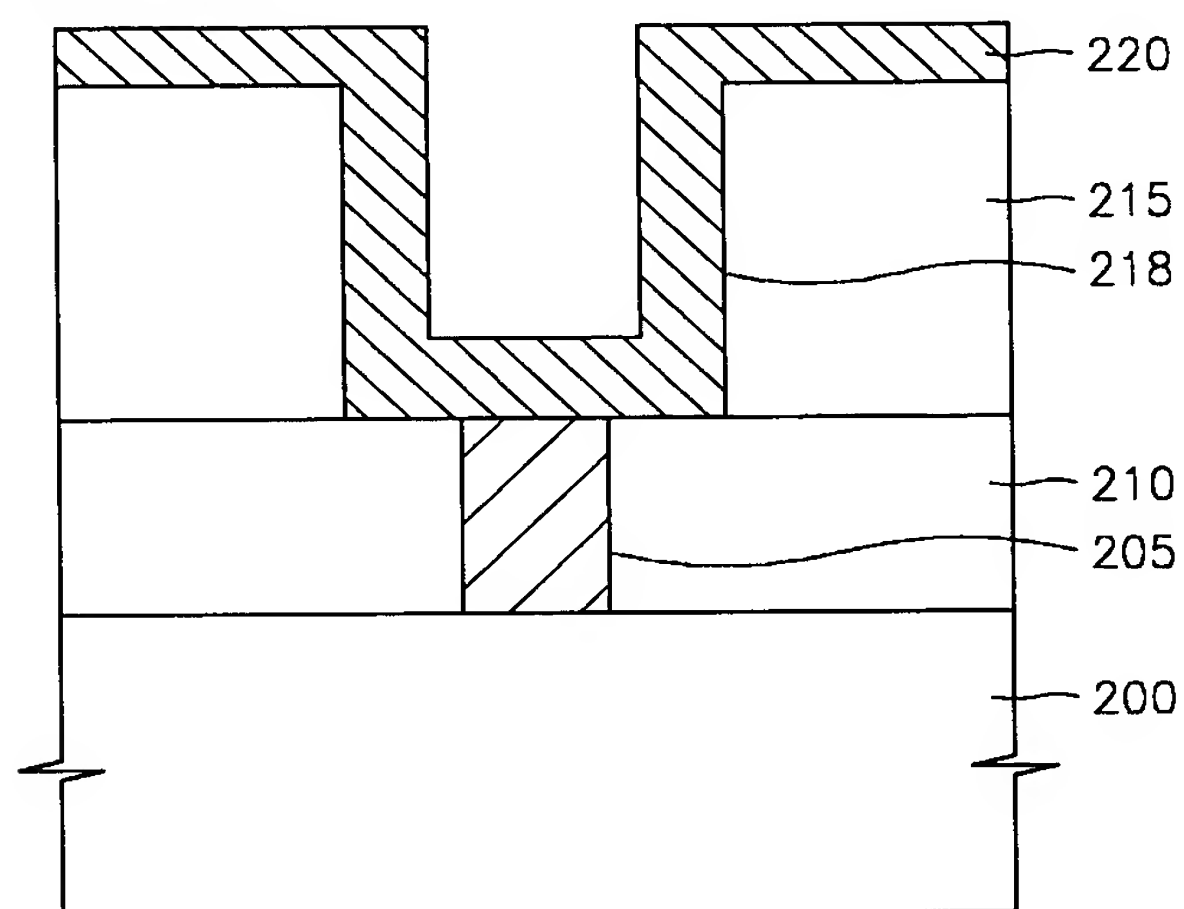
【도 15】



【도 16】



【도 17a】



【도 17b】

